

COMPOSITION FOR MULTILAYER GLASS**Publication number:** JP8198644**Publication date:** 1996-08-06**Inventor:** CHINAMI MAKOTO; SAKAGUCHI MASAFUMI**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:**

- International: E06B3/66; B32B17/10; C03C27/10; C08L101/00;
C08L101/02; C09D183/00; C09D183/05; C09J123/02;
C09J123/22; C09K3/10; E06B3/66; B32B17/06;
C03C27/10; C08L101/00; C09D183/00; C09D183/05;
C09J123/00; C09K3/10; (IPC1-7): C03C27/10;
C08L101/02; C09D183/05; E06B3/66

- European: B32B17/10G; C03C27/10; C09J123/02; C09J123/22;
C09K3/10D12

Application number: JP19950019899 19950113**Priority number(s):** JP19950019899 19950113**Also published as:**

EP0803483 (A1)
WO9621633 (A1)
US6150441 (A1)
EP0803483 (A4)

Report a data error here**Abstract of JP8198644**

PURPOSE: To obtain such a compsn. for multilayer glass that satisfies both requirements for low moisture permeability and high weathering adhesion property, has fast hardening property by addition hardening, can be produced in a line, has good storage stability and mechanical properties, and can be used as a one-liquid sealing agent. **CONSTITUTION:** This compsn. for multilayer glass contains as the essential components, (A) hydrocarbon polymer of 500-300000mol.wt. having at least one alkenyl group in the molecule, (B) hardening agent having at least two hydrosilyl groups in the molecule, (C) catalyst for hydrosilylation, and (D) adhesion imparting agent. To give one-liquid property to the compsn. for multilayer glass, (E) an improving agent for storage stability is compounded to the components (A)-(D). As for the component (A), isobutylene polymers are preferable, and for the component (B), polyorganohydrogen siloxane is preferable.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-198644

(43) 公開日 平成8年(1996)8月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 27/10		E		
C 0 8 L 101/02	L T B			
C 0 9 D 183/05	P M M			
E 0 6 B 3/66				

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平7-19899

(22) 出願日 平成7年(1995)1月13日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 千波 誠

兵庫県神戸市垂水区舞子台6丁目6-512

(72) 発明者 坂口 雅史

兵庫県加古川市加古川町溝之口2-109

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 複層ガラス用組成物

(57) 【要約】

【目的】 低湿気透過性と耐候接着性との条件を満たすと共に、付加型硬化による速硬化性を有し、ラインによる生産が可能であり、かつ保存安定性や機械的性質が良好な一液型のシーリング剤としても用いることが可能な複層ガラス用組成物を提供する。

【構成】 本発明の複層ガラス用組成物は、(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する分子量500~300000の炭化水素系重合体、(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する硬化剤、

(C) ヒドロシリル化触媒、および(D) 接着性付与剤を必須成分とする。また、複層ガラス用組成物に一液性を付与することを目的とする場合には、成分(A)~

(D) に(E) 保存安定性改良剤を含有する。成分

(A) としてはイソプチレン系重合体が、成分(B) としてはポリオルガノハイドロジェンシロキサンが、それぞれ好ましい。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の成分 (A), (B), (C) および (D) を必須成分とする複層ガラス用組成物;

(A) 分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する分子量 500~300000 の炭化水素系重合体、

(B) 分子中に少なくとも 2 個のヒドロシリル基を有する硬化剤、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) 接着性付与剤。

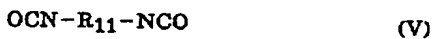
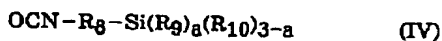
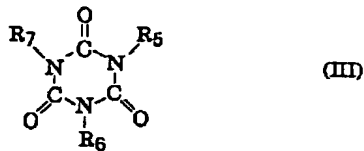
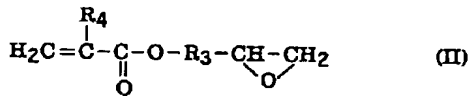
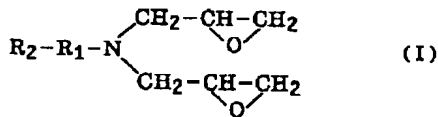
【請求項 2】 成分 (A) の重合体中に、イソブチレン単量体の繰り返し単位を 50 重量%以上含む請求項 1 記載の複層ガラス用組成物。

【請求項 3】 成分 (B) の硬化剤が分子中に少なくとも 1 個のヒドロシリル基を含有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンに由来する 1 価の基を少なくとも 2 個有する有機系硬化剤である請求項 1 または 2 記載の複層ガラス用組成物。

【請求項 4】 成分 (B) の硬化剤が分子中にポリオルガノハイドロジェンシロキサンに由来する 1 価の基以外の少なくとも 2 個のヒドロシリル基を含有する有機系硬化剤である請求項 1 または 2 記載の複層ガラス用組成物。

【請求項 5】 成分 (D) の接着性付与剤が、下記一般式 (I) ~ (V) で示される接着性化合物のうちの少なくとも 1 種を含有する請求項 1 記載の複層ガラス用組成物。

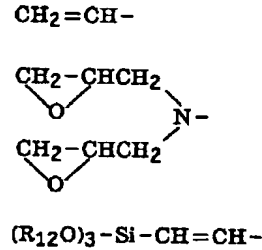
【化 1】



【式中、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ は、炭素数 1~20 の 2 価の有機基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。R₂ はアルコキシシリル基または下記構造式

【化 2】

2



(ここで、R₁₂ は炭素数 1~6 のアルキル基である) で示される基から選ばれる 1 種を表し、R₄ は水素原子または炭素数 1~10 の 1 価の有機基を表す。R₅, R₆, R₇ は、水素原子または炭素数 1~20 の 1 価の有機基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。R₈ は水素または炭素数 1~10 の 1 価の有機基を表し、R₉ はアルコキシ基を表す。また、a は 1 または 2 の整数を意味する。]

【請求項 6】 成分 (A) ~ (D) に、さらに成分 (E) の保存安定性改良剤を含有する請求項 1 記載の複層ガラス用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラス板を 2 枚以上重ねて接合するための組成物に関し、特に、湿気透過性が低く、各種の基材に対して一液型シーリング剤として適用することが可能な複層ガラス用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、建築、自動車等において、組立加工の際に、同種または異種の材料間の接着あるいは補強・補充を目的として、各種シーリング材料が用いられており、これまでに、各用途に応じて、硬化様式や主鎖構造の異なる種々の材料が提案されている。しかしながら、従来から使用されている複層ガラスシーリング材料には、(1)高耐候性、(2)高耐熱性、(3)速硬化性、(4)低湿気透過性、(5)無機材料との接着性等の諸特性を合わせ持つ材料は知られておらず、さらに(6)一液安定性をも考慮した材料は全く知られていなかった。

【0003】例えば、硬化様式が付加型のシリコン系シーリング材料は、特性(1)、(2)、(3)、(5)、および場合によっては特性(6)を満足しているが、特性(4)を持ち合わせておらず、シーリング剤として用いた場合には、周辺の汚染といった環境問題を生じることと観察されている。また、特開平 1-198673 号公報に開示されている飽和炭化水素系重合体を主鎖とする高分子材料においても、硬化様式が縮合型であるため、上記特性(3)を満足することができない。

【0004】また、従来からガラスの断熱性や防音性等を改善するために、ガラス板を 2 枚以上重ねて接合した複層ガラスが使用されている。複層ガラスでは、ガラス板の間の空気は外部から遮断され、デッド・エア・スペースとなっている。このデッド・エア・スペースを形成する

ために、ガラス板の間には、必要に応じてその周辺部にスペーシング部材を介在させるシーリング剤が用いられている。

【0005】この複層ガラスの製造に使用されるシーリング剤に必要な特性として、

a) 2枚のガラス板あるいは2枚のガラス板を間隔を置いて保持するための金属製等のスペーシング部材と2枚のガラス板とを長期間にわたって安定して接着すること
b) デッド・エア・スペースに密封された乾燥空气中に湿気を透過・侵入させないこと
などが挙げられる。

【0006】しかしながら、従来から使用されているシーリング剤では、1種類のシーリング剤で上記a)およびb)の特性をいずれも満足させる材料は知られておらず、それぞれの特性を有するシーリング剤を2種併用することになる。例えば、a)の特性を有する材料としてはシリコン系やチオコール系のシーリング剤を、b)の特性を有する材料としてはブチル系のホットメルトシーリング剤を使用して、いわゆるダブルシールとして必要な特性を付与させることになる。ところが、b)の特性を有するブチル系ホットメルトシーリング剤を単独に使用した場合には、耐候接着性および機械的特性に対して充分満足できる結果が得られず、a)の特性を満たすことができないという問題点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、上述のような実情に鑑み、前記(1)～(6)の諸特性を合わせ持ち、かつ機械的特性にも優れた硬化性組成物および複層ガラスシーリング剤を得ることにある。すなわち、本発明は、上記の特性a)、b)を満たすと共に、付加型硬化による速硬化性を有し、ラインによる生産が可能であり、かつ保存安定性や機械的性質が良好な一液型のシーリング剤としても用いることが可能な複層ガラス用組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、前述の特開平1-198673号公報に記載された技術とは異なる硬化様式を採用し、かつ(5)無機材料および有機材料との接着性、(6)一液安定性の諸特性をも満足する複層ガラス用組成物を見い出した。これにより、上記目的を達成し得る硬化性組成物およびシーリング剤を得ることができ、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、下記の成分(A)、(B)、(C)および(D)を必須成分とする複層ガラス用組成物にある。

(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する分子量500～300000の炭化水素系重合体

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する硬化剤

(C) ヒドロシリル化触媒

(D) 接着性付与剤

【0010】本発明の複層ガラス用組成物においては、成分(A)の重合体中にイソブチレン単量体の繰返し単位を50重量%以上含み、成分(B)の硬化剤が分子中に少なくとも1個のヒドロシリル基を含有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンに由来する1価の基を少なくとも2個有する有機系硬化剤であるか、分子中にポリオルガノハイドロジェンシロキサンに由来する1価の基以外の少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する有機系硬化剤であり、成分(D)の接着性付与剤が後記の一般式(I)～(V)で示されるジグリシジルアミン類(I)、アクリル酸エポキシ基含有エステル類(I₁)、2, 4, 6-トリオキソトリアジン類(III)、アルコキシシリルイソシアネート類(IV)およびジイソシアネート類(V)から選ばれる接着性化合物のうちの少なくとも1種を含有することが、それぞれ好ましい。

【0011】また、本発明は、複層ガラス用組成物に一液性を付与することを目的とする場合には、成分(A)～(D)にさらに成分(E)の保存安定性改良剤を含有するものである。

【0012】以下、本発明について詳細に説明する。本発明は、上述のように、成分(A)～(D)を必須成分として、さらに一液性付与を目的とする場合には、成分(E)保存安定性改良剤を含有する複層ガラス用組成物(シーリング剤)に関するものである。上記複層ガラス用組成物の必須成分として用いられる成分(A)は、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する分子量500～300000の炭化水素系重合体であり、1分子中にアルケニル基を1～10個有していることが好ましく、1～5個有していることがさらに好ましい。

【0013】ここで、炭化水素系重合体とは、主骨格に芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体を意味する概念であり、上記アルケニル基を除く主鎖を構成する繰返し単位が飽和炭化水素から構成されることを意味する。

【0014】成分(A)である炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等の炭素数2～6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させる、2)ブタジエン、イソブレン等のジエン系化合物を単独重合させたり、あるいは上記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させたりした後、水素添加するなどの方法により得ることができる。

【0015】これらの方法により得られる重合体のうち、末端に官能基を導入しやすい、分子量を制御しやすい、末端官能基の数を多く導入することができる等の点から、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体または水添ポリイソブレン系重合体が望ましい。

【0016】上記イソブチレン系重合体は、単量体単位

の全てがイソブチレンから構成されるホモポリマーであってもよく、非透湿性の向上のためにはイソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中に好ましくは50%（重量%、以下同様）以下、さらに好ましくは30%以下、特に好ましくは10%以下の範囲で含有するコポリマーであってもよい。

【0017】このような共重合成分としては、例えば炭素数4～12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このような共重合性単量体の具体例としては、例えば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-t-ブトキシスチレン、p-ヘキセニルオキシスチレン、p-アリロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン等の他に、 β -ピネン、インデン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0018】前記水添ポリブタジエン系重合体や他の炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の他にその共重合性単量体単位を含有させてもよい。また、成分

(A)として用いる炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲で、ブタジエン、イソブレン、1, 5-ヘキサジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエン等のポリエン化合物のように、重合後二重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10%以下の範囲で含有させてもよい。

【0019】成分(A)の炭化水素系重合体は、前述したとおり、分子量500～300000のものが用いられるが、数平均分子量が500～100000程度のものが好ましく、特に1000～40000程度の流動性を有する粘稠な液体であるものが取り扱いやすさ等の点から好ましい。

【0020】アルケニル基を炭化水素系重合体に導入する方法については、種々提案されているものを採用することができるが、重合後にアルケニル基を導入する方法と重合中にアルケニル基を導入する方法に大別することができる。重合後にアルケニル基を導入する方法としては、例えば末端、主鎖または側鎖に水酸基を有する場合は、その水酸基を-O Naや-O K等のメタルオキシ基

に変換した後、下記一般式(VI)で示される不飽和ハロゲン化合物を反応させることにより、アルケニル基を有する炭化水素系重合体が製造される。

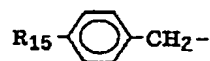
【0021】



〔式中、Xは塩素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を表す。R₁₁は、-R₁₁、-、-R₁₁′-OC(=O)-または-R₁₁′-C(=O)-（ここで、R₁₁、R₁₁′、R₁₁′′は、それぞれ炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、好ましい例としてはアルケニル基、シクロアルケニル基、アリレン基、アラリレン基が挙げられる）で示される2価の有機基を表し、メチレン基または下記構造式

【0022】

〔化3〕



【0023】（ここで、R₁₁は炭素数1～10の2価の炭化水素基である）で示される2価の炭化水素基が特に好ましい。]

【0024】上記ヒドロキシ炭化水素系重合体の例えば末端水酸基をメタルオキシ基に変換する方法としては、Na、K等のアルカリ金属、NaH等の金属水素化物、NaOCH₃等の金属アルコキシド、苛性ソーダ、苛性カリ等の苛性アルカリなどと反応させる方法が挙げられる。前記一般式(VI)で示される不飽和ハロゲン化合物の具体例としては、例えばアリルクロライド、アリルプロマイド、ビニル（クロロメチル）ベンゼン、アリル（クロロメチル）ベンゼン、アリル（プロモメチル）ベンゼン、アリル（クロロメチル）エーテル、アリル（クロロメトキシ）ベンゼン、1-ヘキセニル（クロロメトキシ）ベンゼン、アリルオキシ（クロロメチル）ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの不飽和ハロゲン化合物(VI)の中では、安価でかつ容易に反応することからアリルクロライドが好ましい。

【0025】前記エーテル化反応では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ基置換炭化水素系重合体とはほぼ同じ分子量を有する末端アルケニル基含有炭化水素系重合体を得られる。一方、より高分子量の重合体を得たい場合には、不飽和ハロゲン化合物(VI)を反応させる前に、塩化メチレン、ビス（クロロメチル）ベンゼン、ビス（クロロメチル）エーテル等の1分子中にハロゲン原子を2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させればよい。そして、その後不飽和ハロゲン化合物(VI)と反応させると、より高分子量でかつ末端にアルケニル基を有する炭化水素系重合体を得ることができる。

【0026】また、例えば共有結合した塩素原子を有するイソブチレン系重合体にアルケニル基を導入する方法としては、特に制限はないが、i) 種々のアルケニルフ

10

20

30

40

50

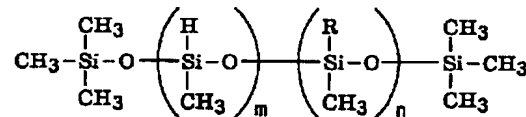
フェニルエーテル類と上記重合体とのフリーデルクラフツ反応を行う方法、ii) アリルトリメチルシラン等と上記重合体とをルイス酸の存在下に置換反応を行う方法、およびiii) 種々のフェノール類と上記重合体とのフリーデルクラフツ反応を行って水酸基を導入した上で、さらに前記のアルケニル基導入方法を併用する方法等が挙げられる。

【0027】重合中にアルケニル基を導入する他の方法としては、例えば次の方法が挙げられる。すなわち、開始剤兼連鎖移動剤としてハロゲン原子を有し、該ハロゲン原子が結合する炭素原子が芳香環炭素に結合している化合物および/または該炭素原子が第3級炭素原子である化合物を使用し、かつ触媒としてルイス酸を使用してイソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーをカチオン重合させるに当たり、アリルトリメチルシランを重合系に添加することによるアリル基を末端に有するイソブチレン系重合体の製造法がある。他の方法としては、1, 9-デカジエンのような非共役ジエン類やp-ヘキセニルオキシシチレンのようなアルケニルオキシシチレン類を重合系に添加することによるアルケニル基を主鎖または側鎖の末端に有するイソブチレン系重合体の製造法が挙げられる。

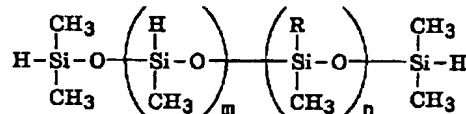
10

20

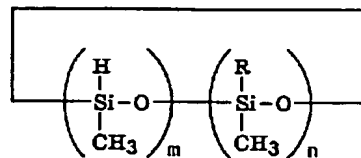
*



(m, nは整数、 $10 \leq m+n \leq 50$ 、 $2 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



(m, nは整数、 $10 \leq m+n \leq 50$ 、 $2 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



(m, nは整数、 $3 \leq m+n \leq 20$ 、 $2 \leq m \leq 19$ 、 $0 \leq n \leq 18$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

【0031】などで示される鎖状、環状のものが挙げられる。また、成分(B)としては、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル基を含有するポリオルガノハイドロ

50

*【0028】なお、カチオン重合触媒成分として用いられるルイス酸は、一般式 MX'^b (式中、Mは金属原子、X' はハロゲン原子であり、bは金属原子の原子価である) で表されるもの、例えば BCl_3 、 Et_3AlCl 、 EtAlCl_2 、 AlCl_3 、 SnCl_4 、 TiCl_4 、 VCl_3 、 FeCl_3 、 BF_3 、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのルイス酸のうち、 BCl_3 、 SnCl_4 、 BF_3 、等が好ましく、更に好ましいものとして TiCl_4 が挙げられる。上記ルイス酸の使用量は開始剤兼連鎖移動剤のモル数に対して0.1~10倍が好ましく、更に好ましくは2~5倍である。

【0029】本発明において、成分(B)である硬化剤としては分子内に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有するものであれば、制限はない。ここで、ヒドロシリル基1個とはSi-H基1個をさす。従って、同一Siに水素原子が2個結合している場合はヒドロシリル基2個と計算する。(B)成分としては、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンが好ましいものの一つに挙げられ、その構造については具体的に示すと、

【0030】

【化4】

ジェンシロキサンに由来する1価の基を少なくとも2個有する有機系硬化剤も好ましい。このような有機系硬化剤の好ましい例としては、下記一般式(VII)で示され

る有機系硬化剤が挙げられる。

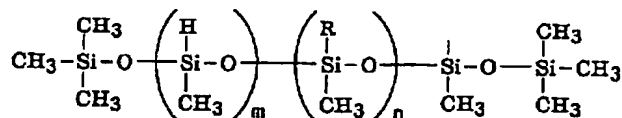
【0032】 R_1, Yc (VII)

(式中、Yは少なくとも1個のヒドロシル基を含むポリオルガノハイドロジェンシロキサンに由来する1価の基、 R_1 は炭素数2~2000の1~4価の炭化水素基、cは、2~4から選ばれる整数。)

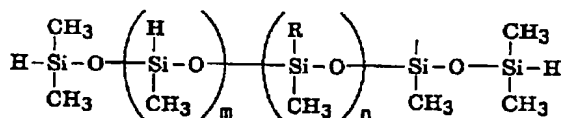
*【0033】式(2)中、Yは少なくとも1個のヒドロシル基を含むポリオルガノハイドロジェンシロキサンに由来する1価の基を表わすが、具体的に例示するならば、

【0034】

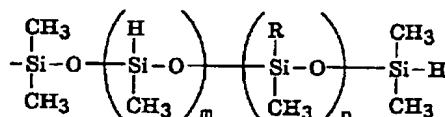
【化5】



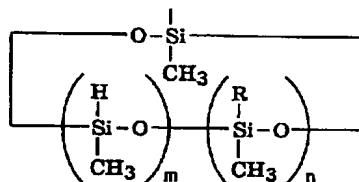
(m、nは整数、 $1 \leq m+n \leq 50$ 、 $1 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



(m、nは整数、 $1 \leq m+n \leq 50$ 、 $0 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



(m、nは整数、 $10 \leq m+n \leq 50$ 、 $0 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



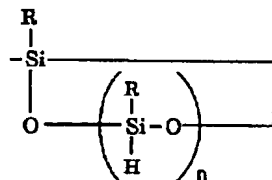
(m、nは整数、 $3 \leq m+n \leq 20$ 、 $1 \leq m \leq 19$ 、 $0 \leq n \leq 18$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

【0035】等で示される鎖状、環状のものが挙げられる。上記の各種のポリオルガノハイドロジェンシロキサンに由来する1価の基のうち、本発明の(B)成分であるヒドロシル基含有硬化剤の(A)成分等の各種有機

※重合体に対する相溶性を損なう可能性が少ないという点を考慮すれば、特に下記のものが好ましい。

【0036】

【化6】



[R=CH₃、C₂H₅、C₆H₅
n=1~6]

【0037】また、式(VII)中、 R_1 は炭素数2~2000の1~4価の炭化水素基であり制限はないが、各種有機重合体に対する相溶性、さらにヒドロシル基の

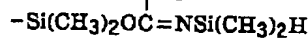
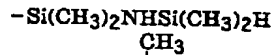
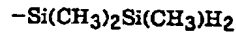
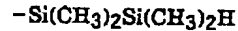
反応性も考慮すれば、特に飽和炭化水素基などが好ましい。また、成分(B)としては、分子中にポリオルガノハイドロジェンシロキサンに由来する1価の基以外の少

なくとも2個のヒドロシリル基を含有する有機系硬化剤も好ましい。この有機系硬化剤の好ましい例としては、下式(VIII)で表される有機系硬化剤が挙げられる。

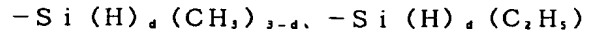
【0038】 R_1, Yd (VIII)

(式中、Yは少なくとも2個のヒドロシリル基を含む、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンに由来する1価の基以外の基、 R_1 は炭素数2~2000の1~4価の炭化水素基。dは、1~4から選ばれる整数。)

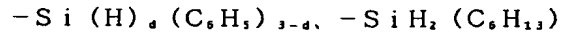
【0039】上記一般式(VIII)中のYを具体的に例示す*



* なるならば、

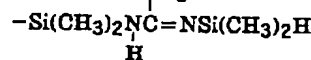
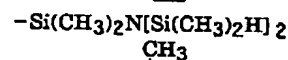
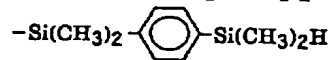
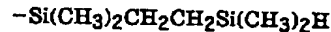


3-d、



(上記式中、dはそれぞれ1~3の整数である)などのケイ素原子を1個だけ含有する基や、例えば下記構造式【0040】

【化7】



【0041】示されるケイ素原子を2個以上含む基等が挙げられる。また、式(VIII)中、 R_1 は炭素数2~2000の1~4価の炭化水素基であり制限はないが、各種有機重合体に対する相溶性を損なう可能性が少ないという点、さらにヒドロシリル基の反応性も考慮すれば、特に飽和炭化水素基などが好ましい。

【0042】式(VII)、(VIII)中に含まれるヒドロシリル基の個数については、少なくとも1分子中に2個あればよいが、2~15個が好ましく、3~12個が特に好ましい。本発明の複層ガラス用組成物をヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと、硬化が遅くしかも硬化不良を起こす場合が多い。また、該ヒドロシリル基の個数が15より多くなると、(B)成分である硬化剤の安定性が悪くなり、その上硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、ボイドやクラックの原因となる。

【0043】成分(B)の硬化剤を製造する方法については、特に制限はなく任意の方法を用いればよい。例えば、i)分子内にSi-Cl基を有する炭化水素系化合物を LiAlH_4 、 NaBH_4 等の還元剤で処理して該化合物中のSi-Cl基をSi-H基に還元する方法、ii)分子内にある官能基Wを有する炭化水素系化合物と分子内に該官能基Wと反応する官能基Zおよびヒドロシリル基を同時に有する化合物とを反応させる方法、iii)不飽和炭化水素系化合物に対して少なくとも2個のヒドロシリル基を有するポリヒドロシラン化合物を付加させることにより、反応後もヒドロシリル基を該炭化水素系化合物の分子中に残存させる方法等が例示される。

【0044】上記の方法のうち、iii)の方法が製造工程が一般に簡便なため好適に採用することができる。この場合、一部のポリヒドロシラン化合物のヒドロシリル基の2個以上が不飽和炭化水素系化合物のアルケニル基と反応して、分子量が増大する場合があるが、反応生成物を成分(B)として用いても何らさしつかえない。

【0045】上記のようにして製造される成分(B)中のヒドロシリル基と前記成分(A)中のアルケニル基との比率は、モル比で0.2~5.0が好ましく、さらに0.4~2.5が特に好ましい。モル比が0.2より小さくなると、本発明の組成物を硬化させた場合に硬化が不十分で強度の小さいベトツキのある硬化物しか得られない。また、モル比が5.0より大きくなると、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が多量に残存するので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度の大きい硬化物が得られない傾向がある。

【0046】本発明の成分(C)であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく任意のものが使用できる。上記触媒を具体的に例示すれば、白金の単体、塩化白金酸、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたものの他に、下記の白金錯体等が挙げられる。

白金-ビニルシロキサン錯体

例えば、 $(\text{Pt})_e(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_e$ 、

$\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_2]_f$;

白金-ホスフィン錯体

例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$;

白金-ホスファイト錯体

例えば、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_4$;

白金-活性水素含有化合物錯体

例えば、ビスアセチルアセトナト白金 $[\text{Pt}(\text{AcCH}_2\text{COOEt})_2]$

ビスエチルアセトアセト白金 $[\text{Pt}(\text{AcCH}_2\text{COOEt})_2]$ (式中、Viはビニル基、Meはメチル基、Phはフェニル基、Buはブチル基、Acはアセチル基、Etはエチル基を表す。また、e、fは整数である。)

また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159

601号明細書および米国特許第3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体ラモロー (Lamoreaux) の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。

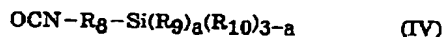
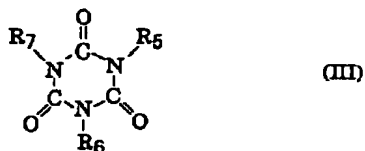
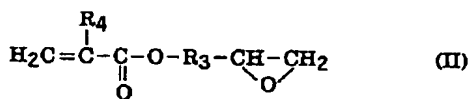
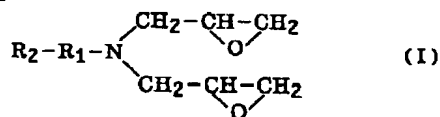
【0047】白金化合物以外のヒドロシリル化触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよくあるいは2種以上併用してもよい。触媒活性の点から、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、ビスアセチルアセトナト白金等が好ましい。触媒量としては特に制限はないが、成分(A)中のアルケニル基1molに対して $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。また、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性があり、また水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまうことがあるので、 10^{-1} モル以上使用しないことが望ましい。

【0048】本発明においては、成分(C)のヒドロシリル化触媒の存在下に、アルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって複層ガラス用組成物が硬化するので、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行う上で好都合である。

【0049】本発明の成分(D)である接着性付与剤としては、下記一般式(I)～(V)で示される化合物であることが好ましく、付加型硬化させる際の硬化障害の問題もなく使用することができる。

【0050】

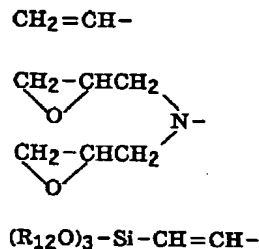
【化8】



【0051】[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_{11} は、炭素数1～20の2価の有機基を表し、それぞれ同一でも異なっていてよい。 R_2 はアルコキシシリル基または下記構造式

【0052】

【化9】



【0053】(ここで、 R_{11} は炭素数1～6のアルキル基である)で示される基から選ばれる1種を表し、 R_4 は水素原子または炭素数1～10の1価の有機基を表す。 R_5 、 R_6 、 R_7 は、水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表し、それぞれ同一でも異なっていてよい。 R_8 は水素または炭素数1～10の1価の有機基を表し、 R_{10} はアルコキシ基を表す。また、 a は1または2の整数を意味する。]

【0054】上記一般式(I)～(V)における R_1 、 R_2 、 R_{11} として好ましい有機基は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アラルキレン基等である。 R_3 として好ましい有機基は、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基等であり、これらの炭化水素残基の末端に酸素原子が置換したり、鎖状炭素原子間に1～3個の酸素原子が介在してもよい。

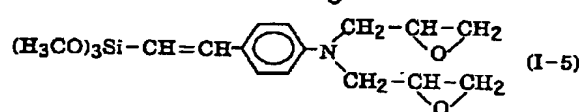
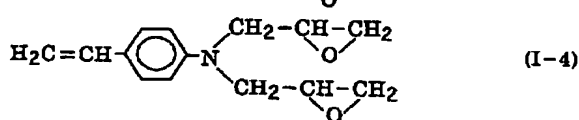
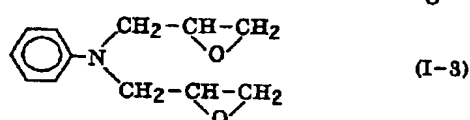
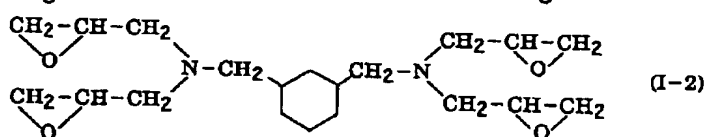
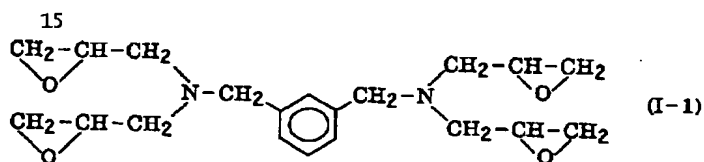
【0055】 R_4 として好ましい有機基は、アルキル基、アリール基、アラルキル基等である。 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 として好ましい有機基は、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、グリシジル基、グリシジリオキシ基、ヒドロキシアルキル等である。

【0056】成分(D)として使用することができる接着性付与剤を具体的に例示すれば、下記の化合物を挙げることができる。

ジグリシジルアミン類(I)

【0057】

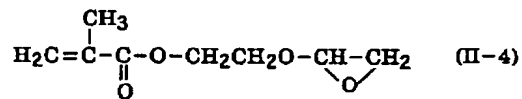
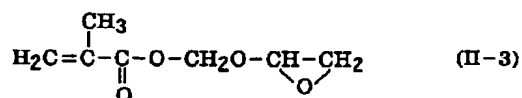
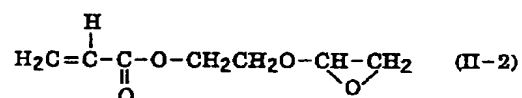
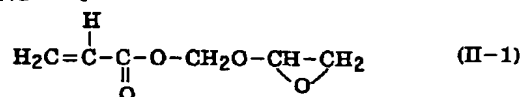
【化10】



【0058】アクリル酸エポキシ基含有エステル類 (I 20
I)

【0059】

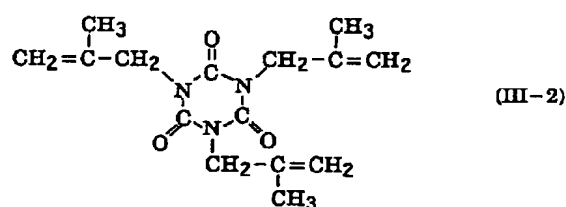
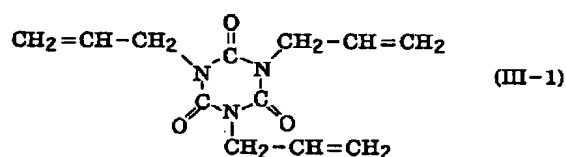
【化11】



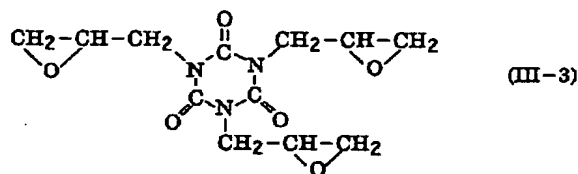
【0060】2, 4, 6-トリオキソトリアジン類 (II
I)

【0061】

【化12】



30

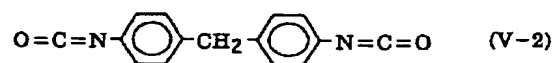
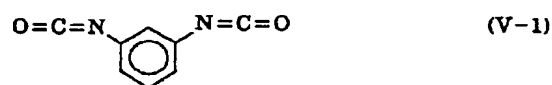


【0062】アルコキシシリルイソシアネート類 (IV)
およびジイソシアネート類 (V)

【0063】

40

【化13】



【0064】本発明の (E) 成分である保存安定性改良
50 剤は、本組成物の保存安定性を改良するために添加する

ものであり、(B)成分の保存安定剤として知られている通常の安定剤で、所期の目的を達成するものであればよく、特に限定されるものではない。具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンダイカルボキシレート、ジエチルアセチレンダイカルボキシレート、BHT、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルマレート、ジアリルマレエート、ジエチルマレート、ジエチルマレエート、ジメチルマレエート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロペン等が挙げられ、特にポットライフ/速硬化性の両立という点でチアゾール、ベンゾチアゾールが好ましいが、これらに限定されるわけではない。保存安定性改良剤の使用量は、(A)成分および(B)成分1モルに対して、 10^{-6} ~ 10^{-1} モルの範囲で用いることが好ましい。この量が 10^{-6} 未満では(B)成分の保存安定性が十分に改良されず、また 10^{-1} モルを超えると硬化を阻害することがあるからである。保存安定性改良剤は単独で用いても、また2種以上を混合して用いてもよい。

【0065】本発明の複層ガラス用組成物、すなわちシーリング剤には必要に応じて各種の添加物が添加される。このような添加物の例としては、可塑剤、充填剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料等が挙げられる。

【0066】上記可塑剤は、特に限定されるものではなく、一般に用いられている可塑剤が使用できるが、本発明の組成物と相溶性の良いものが好ましい。このような可塑剤の具体例としては、例えばポリブテン、水添ポリブテン、エチレン- α -オレフィンオリゴマー、 α -メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、水添液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル、部分水素添加ターフェニル、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等、好ましくは不飽和結合を含まない水添ポリブテン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等の炭化水素系化合物類；塩化パラフィン類；ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の脂肪族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエ

ート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類などが挙げられる。これらは単独で用いてもよくあるいは2種以上併用してもよい。

【0067】これらのうちでは、炭素-炭素不飽和結合を持たない炭化水素系化合物類が、炭化水素系重合体(A)との相溶性および耐候性が良好で、シーリング剤の硬化速度への影響が小さく、かつ安価なため好ましい。可塑剤を用いる場合の使用量は、炭化水素系重合体(A)100部に対して10~500部が好ましく、20~300部がさらに好ましい。

【0068】前記充填剤の具体例としては、例えばガラス繊維、炭素繊維、マイカ、グラファイト、ケイソウ土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末等が挙げられる。これら充填剤のうちでは、沈降性シリカ、ヒュームシリカ、カーボンブラック等の構造粘性(チキソトロピー性)を有する充填剤や、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク等が好ましい。

【0069】充填剤を用いる場合の使用量は、炭化水素系重合体(A)100部に対して10~500部が好ましく、20~300部がさらに好ましい。

【0070】前記老化防止剤としては、一般に用いられている老化防止剤、例えばクエン酸系、リン酸系、硫黄系老化防止剤等が用いられる。上記硫黄系老化防止剤としては、メルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類やヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等が挙げられる。

【0071】このような硫黄系老化防止剤の具体例としては、2-メルカプトベンゾチアゾール等のメルカプタン類；2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩等のメルカプタンの塩類；4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルベンジル)スルフィド、テレフタロイルルジ(2,6-ジメチル-4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)スルフィド、フェノチアジン、2,2'-チオビス(4-オクチルフェノール)ニッケル、チオジプロピオン酸ラウリル、チオジプロピオン酸ステアリル、チオジプロピオン酸ミリスチル、チオジプロピオン酸トリデ

シル、 β 、 β' -チオジ酪酸ステアリル、チオジプロピオン酸のラウリルステアリルエステル、2, 2'-チオビス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸エチル〕等のスルフィド類；2-ベンゾチアゾールジスルフィド等のポリスルフィド類；ジnkジ-*i*-ブチルジチオカルバメイト、ジnkジエチルジチオカルバメイト、ニッケルジブチルジチオカルバメイト、ジnkジ-*n*-ブチルジチオカルバメイト、ジブチルアンモニウムジブチルジチオカルバメイト、ジnkエチル-フェニル-ジチオカルバメイト、ジnkジメチルカルバメイト等のジチオカルバミン酸塩類；1-ブチル-3-オキシ-ジエチレン-2-チオウレア、ジ-*o*-トリル-チオウレア、エチレンチオウレア等のチオウレア類；トリラウリルトリチオホスフェイト等のチオホスフィン類などを挙げることができる。

【0072】上記硫黄系老化防止剤を本発明の複層ガラス用組成物に添加した場合、他の老化防止剤に比べて、主鎖の熱による分解劣化を大幅に防止することができ、表面タック（ベトツキ）の発生等を防止することができる。前記老化防止剤、例えば硫黄系老化防止剤を用いる場合の使用量は、炭化水素系重合体（A）100部に対して0.01～50部が好ましく、0.1～5部がさらに好ましい。

【0073】前記ラジカル禁止剤としては、例えば2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、テトラキス〔メチレン-ビス-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤や、 β -ナフリルアニリン、 α -ナフチルアミン、N, N'-第二ブチル-*p*-フェニレンジアミン、フェノチジン、N, N'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等が挙げられる。

【0074】前記紫外線吸収剤としては、例えば2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート等が挙げられる。

【0075】本発明のシーリング剤が適用されるガラスは、無機ガラスが一般的であるが、有機ガラスであってもよい。また、複層ガラスの製造に用いるスペーシング部材は、典型的にはアルミニウム製や鉄製等の金属製部材であるが、プラスチック製、強化プラスチック製、ガラス製、木製、コンクリート製等の非金属製部材であってもよい。

【0076】複層ガラスは、合わせガラスのように、それぞれ一枚のガラスとして取り扱われるように製造された複層ガラスであってもよく、内外両側からガラスを入れるようにした窓枠をスペーシング部材として、両側からガラスを入れて形成するタイプのものであってもよい。さらには、例えばコンクリート製の建造物の窓にあたる部分に内側と外側にガラスを入れるようにして、

コンクリート製の壁をスペーシング部材として使用するタイプのものであってもよい。ただし、コンクリートのように湿気透過性のあるものをスペーシング部材に使用するような場合には、複層ガラスの内部に湿気が入らないようにすることが好ましい。

【0077】上述のように、本発明のシーリング剤に用いる重合体は室温で容易に硬化させることができ、優れた機械的性質を有し、ガラスやスペーシング部材に長期間にわたって安定して接着させることが可能なゴム状物にすることができる。また、本発明のシーリング剤は保存安定性が良好であり、湿気を遮断した状態では長時間、安定であるので、作業性のよい液型シーリング剤としても用いることが可能である。さらに、本発明のシーリング剤は、常温で適度な粘性、チキソトロピー性を有する流動状物にすることができ、複層ガラス製造時の作業性等が良好である。そして、本発明のシーリング剤が硬化したゴム状物は、湿気透過性が低く、耐候性、耐候接着性が良好である。

【0078】本発明の複層ガラス用組成物は、以上のような特性を有しており、ダブルシールが不要な液型複層ガラス用シーリング剤として用いることができる。勿論、従来のダブルシールによる複層ガラスにも用いることができるだけでなく、二液型シーリング剤としても用いることができる。

【0079】

【実施例】以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

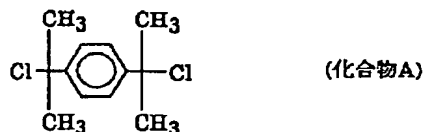
製造例1

1 Lの耐圧ガラス製オートクレーブ（重合容器）に攪拌用羽根、三方コックおよび真空ラインを取り付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却後、三方コックを開いて重合容器内を窒素で常圧に戻した。

【0080】次いで、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いて重合容器にモレキュラーシーブ処理によって乾燥させた塩化メチレン155 mLおよび*n*-ヘキサン348 mLを導入した。続いて、*p*-ビス（ α -クロロイソプロピル）ベンゼン（下記化合物A）7.5 mmolを溶解させた塩化メチレン10 mLの溶液を添加した。さらに続いて添加剤 α -ピコリン3.0 mmolを添加した。

【0081】

【化14】



【0082】次に、酸化バリウムを充填したカラムを通

過させることにより脱水したイソブチレン112.8gを封入しているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、重合容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬して、重合容器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧した後、ニードルバルブを開いて、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。次いで、三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻し、さらに攪拌下に1時間冷却を続けた後、重合容器内を-70℃に保持した。

【0083】次に、TiCl₄、7.1g(37.5mmol)を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、1時間経過した時点で1,9-デカジエン20.8g(150mmol)を添加した。さらに8時間反応させた後、反応混合物を水に注ぎ込むことにより触媒を失活させた。その後、有機層を純水により3回洗浄した後分液し、塩化メチレン、n-ヘキサンおよび1,9-デカジエンを減圧留去することにより、末端に二重結合を有するイソブチレンポリマーを得た。

【0084】製造例2

1Lの耐圧ガラス製オートクレーブに攪拌用羽根、三方コックおよび真空ラインを取り付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却後、三方コックを開いて重合容器内を窒素で常圧に戻した。

【0085】次いで、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いて重合容器にモレキュラーシーブ処理によって乾燥させた塩化メチレン204mLおよびn-ヘキサン336mLを導入した。続いて、前記化合物A5.0mmolを溶解させた塩化メチレン10mLの溶液を添加した。さらに続いて添加剤α-ピコリン1.0mmolを添加した。

【0086】次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレン37.5gを封入しているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、重合容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬して、重合容器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧した後、ニードルバルブを開いて、イソブチレンを液化ガス採取管から重合容器に導入した。次いで、三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻し、さらに攪拌下に1時間冷却を続けた後、重合容器内を-70℃まで昇温した。

【0087】次に、TiCl₄、13.7g(72.0mmol)を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、1時間経過した時点で1,9-デカジエン19.9g(144mmol)を添加した。さらに6時間反応させた後、反応混合物を水に注ぎ込むことにより

触媒を失活させた。その後、有機層を純水により3回洗浄した後分液し、塩化メチレン、n-ヘキサンおよび1,9-デカジエンを減圧留去することにより、末端に二重結合を有するイソブチレンポリマーを得た。

【0088】製造例3

3Lの耐圧ガラス製オートクレーブに攪拌用羽根、三方コックおよび真空ラインを取り付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却後、三方コックを開いて重合容器内を窒素で常圧に戻した。

【0089】次いで、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いて重合容器にモレキュラーシーブ処理によって乾燥させた塩化メチレン618mLおよびn-ヘキサン1001mLを導入した。続いて、前記化合物A15mmolを溶解させた塩化メチレン50mLの溶液を添加した。さらに続いて添加剤α-ピコリン6.0mmolを添加した。

【0090】次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレン224gを封入しているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、重合容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬して、重合容器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧した後、ニードルバルブを開いて、イソブチレンを液化ガス採取管から重合容器に導入した。次いで、三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻し、さらに攪拌下に1時間冷却を続けた後、重合容器内を-70℃まで昇温した。

【0091】次に、TiCl₄、14.2g(75mmol)を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、1時間経過した時点でアリルシラン10.3g(90mmol)を添加した。さらに1時間反応させた後、反応混合物をメタノールに注いで反応を停止させた。暫く攪拌した後静置して、ポリマーを沈殿分離させた。このようにして得られたポリマーを再びn-ヘキサンに溶解させて、純水で3回洗浄した後、溶媒を留去することにより末端に二重結合を有するイソブチレン系ポリマーを得た。

【0092】製造例1、2、3で得られたポリマーの収量より収率を算出すると共に、MnおよびMw/MnをGPC法により求めた。また、300MHz ¹H-NMR分析により各構造に帰属するプロトン（開始剤由来のプロトン：6.5~7.5ppm、ポリマー末端の二重結合に由来するプロトン：4.5~5.9ppm）の共鳴信号の強度を測定、比較することによって末端構造を求めた。結果を表1に示す。

【0093】

【表1】

10

20

30

40

製造例	収 率 (%)	GPC		NMR Fn*
		Mn	Mw/Mn	
1	96	18667	1.45	1.78
2	100	9096	1.29	1.96
3	98	18640	1.07	2.03

Fn*: 1分子当たりの二重結合の数

【0094】製造例4

両末端に水酸基を有する水素添加ポリイソブレン（商品名エポール；出光石油化学社製）300gにトルエン50mLを加え共沸脱気により脱水した。次いで、カリウムt-ブトキシド48gをテトラヒドロフラン200mLに溶解した溶液を注入した。50℃で1時間反応させた後、アリルクロライド47mLを約30分間かけて滴下した。滴下終了後50℃でさらに1時間反応させた。

【0095】反応終了後、生成した塩を吸着させるために反応溶液にケイ酸アルミニウム30gを加え、30分間室温で攪拌した。濾過精製により約250gのアリル末端水添ポリイソブレンを粘稠な液体として得た。300MHz ¹H-NMR分析により、末端の92%にアリル基が導入されていることが確認された。また、E型粘度計による粘度は302ポイズ（23℃）であった。

【0096】*エポールの代表的物性値（技術資料より）

水酸基含有量 (meq/g)	0.90
粘度 (poise/30℃)	700
平均分子量 (VPO測定)	2500

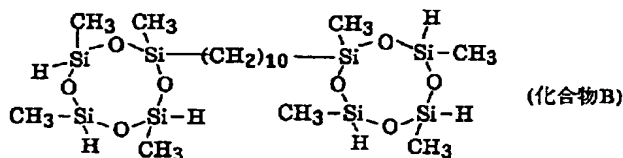
【0097】製造例5

* 攪拌可能な2Lのガラス製反応容器中に、2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン500g（2.08mol）、トルエン600gおよびビス（1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルシロキサン）白金錯体触媒（ 8.0×10^{-7} mol）を導入し、窒素気流下80℃に加熱した。強力に攪拌しながら1, 9-デカジエン28.7g（0.208mol）とトルエン58gの混合物を1時間かけて添加した。全量添加後、ガスクロマトグラフィーで1, 9-デカジエンの残存量を定量し、消失するまで80℃で攪拌を続けた。

【0098】反応混合物を濃縮し、残留物として110gのSi-H基含有硬化剤を得た。この生成物はGPC分析により、1, 10-デシレン-ビス-2, 2'-（2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン）（下記化合物B）が主生成物であることが確認された。また、既述の各種分析により、この生成物中のSi-H基含量を求めたところ、0.967mol/100gであった。

【0099】

* 【化15】



【0100】実施例1～2および比較例1～3

製造例1および同4で得られた成分（A）100重量部に対し、製造例5で得られた成分（B）中のSi-H基のモル数がそれぞれ成分（A）中のアルケニル基のモル数と当量になるように秤量した。これに成分（C）である白金-ビニルシロキサン触媒のキシレン溶液を成分（C）中の白金のモル数が成分（A）中のアルケニル基のモル数に対して 2×10^{-4} 当量になるように秤量し、さらに成分（D）としてトリレンジイソシアネート（TDI）を成分（A）100重量部に対し、1重量部添加した。

【0101】得られた組成物を均一に攪拌混合した後、テフロンフィルム上に約0.1mm厚にキャストし、130℃で15分間加熱して各種テスト用サンプルシートを得た。なお、製造例1および同4で得られた成分

（A）を含有する組成物のものが、それぞれ実施例1および実施例2である。また、本発明との比較のために、比較例1：反応性アルコキシシリル基末端ポリエーテル（カネカMSポリマー20A；鐘淵化学工業社製）の硬化物、比較例2：代表的なシリコンシーラント（NE W-70；信越化学社製）、および比較例3：ポリサルファイド（ハマタイトSC-500；横浜ゴム社製）についても、それぞれの養生条件に従い同様のサンプルシートを作製した。

【0102】得られたサンプルシートを用いてJIS Z 0208による透湿度（40℃、90%）およびJIS Z 1707による酸素ガス透過性を測定した。結果を表2に示す。

【0103】

【表2】

実施例番号	1	2	比較例1	比較例2	比較例3
透湿度 (g/m ² ・24hr)	6.2	28	>1000	536	374
酸素透過係数×10 ⁻⁸ (ml/cm・sec・atm)	1.5	8.1	37	440	186

【0104】以上の結果から、本発明の複層ガラス用組成物は、高温速硬化し、かつ優れた湿気遮断性およびガス遮断性を有することがわかった。したがって、本発明の組成物を複層ガラス用シーリング剤として使用した場合、ガラスの間のデッド・エア・スペースに密封される乾燥空气中に湿気を通過侵入させない効果が非常に高いことがわかる。

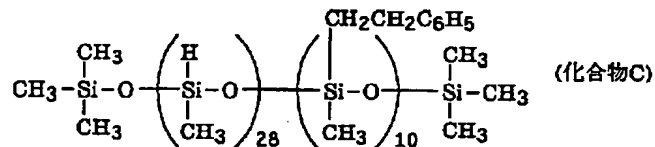
【0105】実施例3～4および比較例4～5

製造例2で得られた成分(A)100重量部に対し、硬化剤として製造例5で得られた成分(B)および両末端がトリメチルシリル基で置換されメチルシロキサンとフ*

*エネチルメチルシロキサンとのブロック共重合体(下記化合物C)中のSi-H基のモル数が、それぞれ成分(A)中のアルケニル基のモル数と当量になるように秤量した。これに成分(C)である白金-ビニルシロキサン触媒のキシレン溶液を成分(C)中の白金のモル数が成分(A)中のアルケニル基のモル数に対して 2×10^{-4} 当量になるように秤量し、さらに成分(D)としてトリレンジイソシアネート(TDI)を1重量部添加した。

【0106】

【化16】



【0107】得られた組成物を均一に攪拌混合した後、各種基材上に約0.2mm厚で塗布し、図1に示すように、上記組成物を介して各種基材と被着体とを接着し、80℃で15分間加熱して硬化させた。

【0108】このようにして得たサンプルの剪断接着力をJIS K 6848に準じて測定した。結果を表3に示す。なお、製造例5で得られた成分(B)および化合物Cを含有する組成物のものが、それぞれ実施例3および実施例4である。また、剪断接着力は、図1に示す方*

※向にサンプルを引っ張り破断するまでの最大荷重を測定した値をいう。

【0109】また、比較例4、5は、それぞれ実施例3、4の組成物における成分(D)を配合しなかった以外は、上述と同一の条件で剪断接着力測定試験を繰り返したもので、それらの各基材に対する剪断接着力の測定結果を表3に併せて示す。

【0110】

【表3】

	実施例		比較例	
	3	4	4	5
剪断接着力(kgf/cm ²)				
アルミ	7.8	8.0	5.8	5.5
銅	6.0	6.8	3.4	3.2
SUS	9.3	10.0	7.0	6.8
ガラス	15.7	15.2	7.4	7.1

【0111】実施例5～6

製造例2で得られた成分(A)100重量部に対し、硬化剤として製造例5で得られた成分(B)2重量部を秤量した。これに成分(C)である白金-ビニルシロキサン触媒のキシレン溶液を成分(C)中の白金のモル数が成分(A)中のアルケニル基のモル数に対して 2×10^{-4} になるように秤量し、さらに、成分(D)としてY-9030(日本ユニカー)を1重量部秤量した。これらの成分(A)～(D)をよく混練したのち、3本ロール

を三回通したものに、成分(E)として、ベンゾチアゾールを成分(C)のモル数の100倍になるように添加したもの(実施例5)と添加しないもの(実施例6)を用意した。上記2種類の配合物をサンプル瓶に各10gはかりとり、50℃のオープンにて1ヶ月間保存した。1ヶ月後のサンプル瓶の中の配合物は、実施例5においては液状を維持していたのに対し、実施例6においては著しい増粘が見られた。

実施例7

製造例3で得られた成分(A)100重量部、製造例5で得られた成分(B)2重量部を秤量した。これに成分(C)である白金-ビニルシロキサン触媒のキシレン溶液を成分(C)中の白金のモル数が成分(A)中のアルケニル基のモル数に対して 2×10^{-4} 当量になるように秤量し、成分(D)としてトリレンジイソシアネート(TDI)1重量部を添加した。さらに、添加物として、可塑剤(PS-32;出光石油化学社製)80重量部、充填剤としての炭酸カルシウム(カルファイン200M;丸尾カルシウム社製)100重量部、微粉末シリカ(R972V;日本アエロジル社製)10重量部およびカーボンブラック(CB#20;三菱化成社製)30重量部、老化防止剤(イルガノックス1010;チバガイギー社製)1重量部を添加して良く混合し、さらに3本ロールを三回通して、複層ガラス用組成物を得た。

【0112】得られた組成物を厚さ8mm、幅12mmでアルミスペーシング部材(33cm2本、48cm2本)のアルミスペーシング部材のガラス接着面側に厚さ2mmになるように塗布した後、35cm×50cmのフロートガラス2枚で挟み込み、50℃の条件下で4時間養生して複層ガラスを製造した。

【0113】得られた複層ガラスは取り扱い上充分な機械的強度を有しており、また低温(-30℃)での観察の結果、ガラス内部の結露は確認されなかった。さらに、得られた複層ガラスをサンシャインカーボンアークウェザーメータ(120分サイクルスプレー18分)に1000時間暴露して耐久性を測定したところ、ガラスシール部の異常およびガラス内面の曇りは確認されなかった。

【0114】以上の結果より、本発明の複層ガラス用組成物を用いた場合、2枚のガラス板を一定間隔を置いて保持するための金属スペーサーと2枚のガラスとを長期間にわたって安定して接着する効果が、非常に高いこと*

*がわかった。してがって、1次、2次シールを必要とせずに、本発明の1つの複層ガラス用組成物をシーリング剤として使用することにより、湿気遮断性およびガス遮断性や接着性の効果を併有させることができ、従来のダブルシールに比べて、作業性が大幅に向上する。

【0115】

【発明の効果】本発明の組成物を複層ガラスに適用した場合、その適用される基材としては、無機ガラス、有機ガラス、アルミ、鉄、プラスチック、強化プラスチック、木、モルタル、コンクリート等であってよく、これらの基材に対して長期間にわたり安定した接着性を発現する。

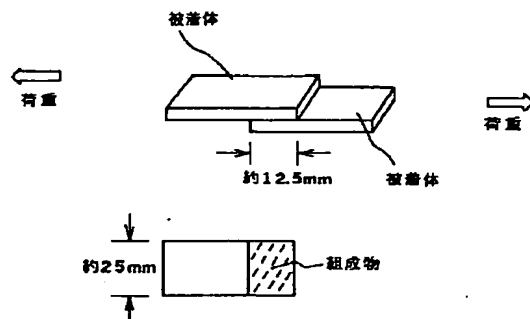
【0116】そして、加熱下に速硬化するシーリング剤として優れた機械的性質を有するゴム状物になる。こうして得られたゴム状物は、湿気透過性が低く、耐候性、耐候接着性、耐熱性、電気絶縁性が良好である。また、本発明の複層ガラス用組成物は、保存安定性が良好であり、低温状態において長期間安定であるので、作業性の良い一液型シーリング剤としても用いることが可能である。さらに、常温で適度な粘性、チクソトロピー性を有する流動状物にすることができ、作業性、スプレー性等が良好である。

【0117】また、本発明の組成物を使用して、複層ガラスを製造する場合には、速硬化するために、ライン速度を速めることができると共に、従来のダブルシールをシングルシールとして使用できるというメリットもある。勿論、従来のダブルシールによる複層ガラスにも用いることが可能であり、二液型シーリング剤としても用いることも可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3~4および比較例4~5の試験法を説明する図。

【図1】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-198644

(43)Date of publication of application : 06.08.1996

(51)Int.Cl.

C03C 27/10

C08L101/02

C09D183/05

E06B 3/66

(21)Application number : 07-019899

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.01.1995

(72)Inventor : CHINAMI MAKOTO
SAKAGUCHI MASAFUMI

(54) COMPOSITION FOR MULTILAYER GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain such a compsn. for multilayer glass that satisfies both requirements for low moisture permeability and high weathering adhesion property, has fast hardening property by addition hardening, can be produced in a line, has good storage stability and mechanical properties, and can be used as a one-liquid sealing agent.

CONSTITUTION: This compsn. for multilayer glass contains as the essential components, (A) hydrocarbon polymer of 500-300000mol.wt. having at least one alkenyl group in the molecule, (B) hardening agent having at least two hydrosilyl groups in the molecule, (C) catalyst for hydrosilylation, and (D) adhesion imparting agent. To give one-liquid property to the compsn. for multilayer glass, (E) an improving agent for storage stability is compounded to the components (A)-(D). As for the component (A), isobutylene polymers are preferable, and for the component (B), polyorganohydrogen siloxane is preferable.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim (e)]

[Claim 1] A constituent for multiple glass which uses the following ingredient (A), (B), (C), and (D) as an essential ingredient:

(A) A hydrocarbon system polymer of the molecular weights 500-300000 which have at least one alkenyl group in a molecule, a hardening agent which has at least two hydrosilyl groups in the (B) molecule, the (C) hydrosilylation catalyst, (D) adhesive property grant agent.

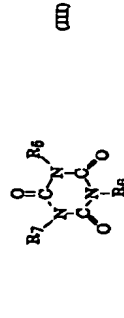
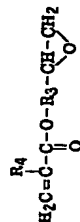
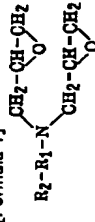
[Claim 2] The constituent for multiple glass according to claim 1 which includes a repeating unit of an isobutylene monomer 50% of the weight or more in a polymer of an ingredient (A).

[Claim 3] The constituent for multiple glass according to claim 1 or 2 which is an organic system hardening agent which has at least two univalent bases originating in a polyorgano hydrogen siloxane to which a hardening agent of an ingredient (B) contains at least one hydrosilyl group in a molecule.

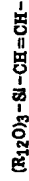
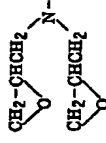
[Claim 4] The constituent for multiple glass according to claim 1 or 2 which is an organic system hardening agent containing at least two hydrosilyl groups outside univalent Motomochi to whom a hardening agent of an ingredient (B) originates in a polyorgano hydrogen siloxane in a molecule.

[Claim 5] The constituent for multiple glass according to claim 1 in which an adhesive grant agent of an ingredient (D) contains at least one sort in an adhesive compound shown by following general formula (I) - (V).

[Formula 1]



Among [type, R₁, R₃, R₆, and R₁₁ express the divalent organic group of the carbon numbers 1-20, may be the same respectively or may differ. R₂ is alkoxy silyl groups or the following structural formula. [Formula 2]



Expressing one sort chosen from the basis shown by (here, R₁₂ is an alkyl group of the carbon numbers 1-6), R₄ expresses the univalent organic group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-10, R₅, R₆, and R₇ express the univalent organic group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20, may be the same respectively or may differ. R₉ expresses the univalent organic group of hydrogen or the carbon numbers 1-10, and R₁₀ expresses an alkoxy group. a means the integer of 1 or 2.]

[Claim 6] An ingredient (A) The constituent for multiple glass according to claim 1 which contains a preservation stability improving agent of an ingredient (E) further in - (D).

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and ISP11 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the constituent [humidity permeability is low and] for multiple glass which can be applied as a 1 liquid type sealing agent to various kinds of substrates especially about the constituent for joining two or more glass plates in piles.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, in construction, a car, etc., various sealing materials are used for the purpose of the adhesion, or the reinforcement and the supplement between congener or a material of a different kind in the case of assembly processing, and various materials in which a hardening form differs from main chain structure are proposed until now according to each use. However, to the multiple glass sealing material currently used from the former. (1) The material having various characteristics, such as high weatherability, (2) high heat resistance, (3) fast curability, (4) damp mind permeability, and an adhesive property with (5) inorganic materials, was not known, and the material which also took into consideration (6) 1 liquid-ammonia quality further was not known at all.

[0003]For example, although the charge of a silicone system sealing compound of an added type [form / hardening] has satisfied the characteristic (6) depending on the characteristic (1), (2), (3), (5), and the case. When it does not have the characteristic (4) with it but uses as a sealing agent, producing the environmental problem of surrounding contamination is also observed. In the polymer material which uses as a main chain the saturated hydrocarbon system polymer currently indicated by JP.1-198673A, since a hardening form is a condensed type, the above-mentioned characteristic (3) cannot be satisfied.

[0004]In order to improve adiabaticity, soundproofing, etc. of glass from the former, the multiple glass which joined two or more glass plates in piles is used. In multiple glass, the air between glass plates is intercepted from the outside, and serves as a dead-air pace. In order to form this dead-air pace, between glass plates, the sealing agent which makes a spacing member placed between those peripheries if needed is used.

[0005]As the characteristic required for the sealing agent used for manufacture of this multiple glass, a) Not making humidity penetrate and invade etc. is mentioned into the dry air sealed by the pasting [it is stabilized and]-up over long period of time-spacing member [such as metal for placing and holding the glass plate of two sheets, or the glass plate of two sheets for an interval,], and glass plate of two sheets b dead-air pace.

[0006]However, in the sealing agent currently used from the former, the material into which each characteristic of the above a and b is satisfied by one kind of sealing agent will not be known, but two sorts of sealing agents which have each characteristic will be used together. For example, as a material which has the characteristic of a, the sealing agent of a silicone series or a thiokol system is used, the hot melt sealing agent of a butyl system is used as a material which has the characteristic of b, and the characteristic required as what is called a double seal is made given. However, when the butyl system hot melt sealing agent which has the characteristic of b is used independently, the result which can be enough satisfied to a weathering adhesive property and a mechanical property is not obtained, but there is a problem that the characteristic of a cannot be filled.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Then, the purpose of this invention is to obtain the hardenability constituent and multiple glass sealing agent which had the various characteristics of aforementioned (1) - (6), and were excellent also in the mechanical property in view of the above actual condition. That is, this invention fills the above-mentioned characteristics a and b, and has the fast curability by addition mold

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/14

curing, and there is in providing the constituent for multiple glass which can be used by preservation stability and mechanical properties also as a good 1 liquid type sealing agent so that production by a line is possible.

[0008]

[Means for Solving the Problem]A result of having repeated research wholeheartedly in order that this invention persons might attain the above-mentioned purpose, a constituent for multiple glass with which a different hardening form from art indicated to above-mentioned JP.1-198673A is adopted as, and it is satisfied of an adhesive property with (5) inorganic materials and organic materials and the various characteristics of (6) 1 liquid ammonia quality was found out. A hardenability constituent and a sealing agent which can attain the above-mentioned purpose can be obtained by this, and it came to complete this invention.

[0009]That is, this invention is in a constituent for multiple glass which uses the following ingredient (A), (B), (C), and (D) as an essential ingredient.

(A) A hardening agent (C) hydrosilylation catalyst (D) adhesive property grant agent which has at least two hydrosilyl groups in the hydrocarbon system polymer (B) molecule of the molecular weights 500-300000 which have at least one alkenyl group in a molecule [0010]In a constituent for multiple glass of this invention, a repeating unit of an isobutylene monomer is included 50% of the weight or more in a polymer of an ingredient (A). [whether a hardening agent of an ingredient (B) is an organic system hardening agent which has at least two univalent bases originating in a polyorgano hydrogen siloxane which contains at least one hydrosilyl group in a molecule, and] it is an organic system hardening agent which contains at least two hydrosilyl groups outside univalent Motomochi originating in a polyorgano hydrogen siloxane in a molecule. Diglycidyl amines (I) an adhesive grant agent of an ingredient (D) is indicated to be by after-mentioned general formula (I) - (V). It is preferred respectively to contain at least one sort in an adhesive compound chosen from acrylic acid epoxy group content ester species (II), 2,4,6-trio KISOTO rear gin (III), alkoxy silylisocyanate (IV), and diisocyanate (V).

[0011]This invention contains a preservation stability improving agent of an ingredient (E) further in ingredient (A) - (D), when aiming at giving 1 acidity or alkalinity to a constituent for multiple glass.

[0012]Hereafter, this invention is explained in detail. This invention relates to a constituent for multiple glass containing the ingredient (E) preservation stability improving agent (sealing agent), when aiming [and also] above at 1 acidity-or-alkalinity grant by using ingredient (A) - (D) as an essential ingredient. An ingredient (A) used as an essential ingredient of the above-mentioned constituent for multiple glass, it is a hydrocarbon system polymer of the molecular weights 500-300000 which have at least one alkenyl group in a molecule, and it is preferred to have 1-10 alkenyl groups in one molecule, and it is still more preferred to have 1-5 pieces.

[0013]Here, a hydrocarbon system polymer is a concept meaning a polymer which does not contain substantially carbon-carbon unsaturated bonds other than an aromatic ring in a main skeleton, and means that a repeating unit which constitutes a main chain except the above-mentioned alkenyl group comprises saturated hydrocarbon.

[0014]A polymer which makes a skeleton of a hydrocarbon system polymer which is an ingredient (A), 1). Polymerize an olefinic compound of the carbon numbers 2-6, such as ethylene, propylene, 1-butene, and isobutylene, as a main monomer. 2) After making diene series, such as butadiene and isoprene, homopolymerize or carrying out copolymerization of the above-mentioned olefinic compound and the diene series, it can obtain by a method of hydrogenating.

[0015]An isobutylene system polymer from a point of being able to introduce many number of end functional groups, a hydrogenation polybutadiene system polymer, or a hydrogenation polyisoprene system polymer which is easy to introduce a functional group into an end among polymers obtained by these methods and which is easy to control a molecular weight is desirable.

[0016]The above-mentioned isobutylene system polymer may be a homopolymer by which all the monomeric units are constituted from isobutylene, it may be a copolymer which contains still more preferably a monomeric unit which has isobutylene and copolymeric in 10% or less of range preferably especially 30% or less below 50% (% of the weight and the following — the same) in an isobutylene system polymer for improvement in non-moisture permeability.

[0017]As such a copolymerization ingredient, an olefin of the carbon numbers 4-12, vinyl ether, an aromatic vinyl compound, vinylsilane, and arylsilane are mentioned, for example. As an example of such a copolymeric monomer. For example, 1-butene, 2-butene, a 2-methyl-1-butene, a 3-methyl-1-butene, A pentene, 4-methyl-1-pentene, a hexene, vinylcyclohexane, The methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether,

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/14

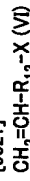
isobutylvinyl ether, Styrene, alpha-methylstyrene, dimethylstyrene, p-t-butoxystyrene, p-hexenyloxy styrene, p-allyloxy styrene, p-hydroxystyrene, Vinyltrimethylmethoxysilane, vinyl trimethylsilane, divinyl dimethoxysilane, Divinyl dimethylsilane, the 1,3-divinyl- 1, 1, and 3, 3-tetramethyl disiloxane, TORIBI nil methylsilane, a tetraavinyl silane, allyldimethyl methoxysilane, beta-pinene, indene, gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane, etc. else [such as allyl trimethylsilane diaryl dimethoxysilane and diaryl dimethylsilane,] are mentioned.

[0018]The copolymeric monomeric unit other than a monomeric unit used as the main ingredients as well as a case of the above-mentioned isobutylene system polymer may be made to contain also in said hydrogenation polybutadiene system polymer or other hydrocarbon system polymers. To a hydrocarbon system polymer used as an ingredient (A), a little monomeric units in which an after-polymerization double bond remains in the range in which the purpose of this invention is attained like polyene compounds, such as butadiene, isoprene, 1,5-hexadiene, 1,9-decadiene, and 1,13-tetradecadiene, may be made to contain in 10% or less of range preferably.

[0019]A thing of the molecular weights 500-300000 is used as mentioned above, but a hydrocarbon system polymer of an ingredient (A). That whose number average molecular weight is 500 to about 100000 is preferred, and what is a consistency fluid which has especially the mobility which is 1000 to about 40000 is preferred from points, such as the ease of dealing with it.

[0020]About a method of introducing an alkenyl group into a hydrocarbon system polymer, although what is proposed variously is employable, it can divide roughly into a method of introducing an alkenyl group after a polymerization, and a method of introducing an alkenyl group during a polymerization. As a method of introducing an alkenyl group after a polymerization, For example, when it has a hydroxyl group in an end, a main chain, or a side chain, after changing the hydroxyl group into metal oxy groups, such as -ONa and -OK, a hydrocarbon system polymer which has an alkenyl group is manufactured by making an unsaturation halogenated compound shown by following general formula (VI) react.

[0021]



X express halogen atoms, such as a chlorine atom and iodine atoms, among [type, R_{13} is $-\text{R}_{14}-$, $-\text{R}_{14}-\text{OC}(\text{=O})-$, or $-\text{R}_{14}-\text{C}(\text{=O})-$ (here) R_{14} , R_{14}' and R_{14}'' it is a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, respectively, and an alkylene group, a cyclo alkylene group, an ant rain group, and an aralkylene group mention as a desirable example — having — expressing a divalent organic group shown — a methylene group or the following structural formula [0022]

[Formula 3]



[0023]Especially the divalent hydrocarbon group shown by (here, R_{15} is a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10) is preferred.]

[0024]As a method of changing the terminal hydroxyl groups of the above-mentioned hydroxy hydrocarbon system polymer into a metal oxy group, The method of making it react to caustic alkalis, such as metal alkoxides, such as metal hydrides, such as alkaline metals, such as Na and K, and NaH, and NaOCH_3 , caustic alkali of sodium, and caustic potash, etc. is mentioned. As an example of the unsaturation halogenated compound shown by said general formula (VI). For example, an allyl chloride, an allyl star's picture, vinyl(chloromethyl) benzene, Although allyl(chloromethyl) benzene, allyl(bromomethyl) benzene, allyl(chloromethyl) ether, allyl(chloromethoxy) benzene, 1-hexenyl(chloromethoxy) benzene, allyloxy (chloromethyl) benzene, etc. are mentioned. It is not limited to these. In these unsaturation halogenated compound (VI)s, since it reacts cheaply easily, an allyl chloride is preferred.

[0025]In said etherification reaction, an end alkenyl group content hydrocarbon system polymer which has the almost same molecular weight as an end hydroxy group substitution hydrocarbon system polymer used as a starting material is obtained. What is necessary is on the other hand, just to make it react to a multivalent organic halogenated compound which contains two or more halogen atoms in one molecule, such as a methylene chloride, bis(chloromethyl)benzene, and bis(chloromethyl)ether, to obtain a polymer of the amount of polymers more, before making unsaturation halogenated compound (VI) react. And if it is made to react as unsaturation halogenated compound (VI) after that, a hydrocarbon system polymer which is the amount of polymers more and has an alkenyl group at the end can be obtained.

[0026]As a method of introducing an alkenyl group into an isobutylene system polymer which has the

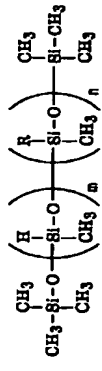
chlorine atom which carried out the covalent bond, for example, How to perform an Friedel Crafts reaction with the alkenyl phenyl ether of i versatility, and the above-mentioned polymer although there is no restriction in particular, ii) After performing an Friedel Crafts reaction of a method of performing a substitution reaction for allyl trimethylsilane etc. and the above-mentioned polymer under existence of Lewis acid, and phenols of iii versatility and the above-mentioned polymer and introducing a hydroxyl group, a method of using together the further aforementioned alkenyl group introducing method, etc. are mentioned.

[0027]As other methods of introducing an alkenyl group during a polymerization, a following method is mentioned, for example, Namely, as an initiator and chain transfer agent, have a halogen atom and a compound and/or this carbon atom which a carbon atom which this halogen atom combines has combined with aromatic ring carbon use a compound which is a tertiary carbon atom. And in carrying out cationic polymerization of the cationic polymerization nature monomer which contains isobutylene as a catalyst using Lewis acid, there is a manufacturing method of an isobutylene system polymer which has an allyl group by adding allyl trimethylsilane to a polymerization system at the end. A manufacturing method of an isobutylene system polymer which has an alkenyl group by adding the nonconjugated diene like 1,9-decadiene and the alkenyloxy styrene like p-hexenyloxy styrene to a polymerization system as other methods at the end of a main chain or a side chain is mentioned.

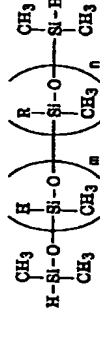
[0028]Lewis acid used as a cationic polymerization catalyst ingredient, General formula $\text{MX}'\text{b}$ (it is among a formula, and as for M, a metal atom and X' are a halogen atom, and) b — a valence of a metal atom — it is — what is expressed — for example, it BCl_3 (ing) and, Although Et_2AlCl , EtAlCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , VOCl_5 , FeCl_3 , BF_3 , etc. are mentioned, it is not limited to these. TiCl_4 is mentioned as what has desirable still more desirable BCl_3 , SnCl_4 , BF_3 , etc. among these Lewis acid. 0.1 to 10 times are desirable still more preferred to the number of mols of an initiator and chain transfer agent, and it is 2 to 5 times the amount of the above-mentioned Lewis acid used of this.

[0029]In this invention, if at least two hydrosilyl groups are contained in intramolecular as a hardening agent which is an ingredient (B), there will be no restriction. Here, one SiH group is put in hydrosilyl group 1 piece. Therefore, when two hydrogen atoms have combined with the same Si, it calculates with hydrosilyl group 2 piece. (B) If a polyorgano hydrogen siloxane is mentioned to one of the desirable things as an ingredient and **** structure is shown concretely, [0030]

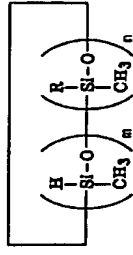
[Formula 4]



(m, nは整数, $10 \leq m+n \leq 50$, $2 \leq m$, $0 \leq n$, Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



(m, nは整数, $10 \leq m+n \leq 50$, $2 \leq m$, $0 \leq n$, Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



(m, nは整数, $8 \leq m+n \leq 20$, $2 \leq m \leq 19$, $0 \leq n \leq 18$, Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

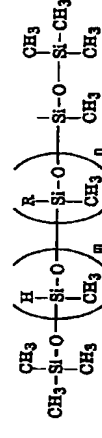
[0031]What that is shown by **** is [being a chain and] annular is mentioned. The organic system hardening agent which has at least two univalent bases which originate in the polyorgano hydrogen siloxane which contains at least one hydrosilyl group in a molecule as an ingredient (B) is also preferred. As a desirable example of such an organic system hardening agent, the organic system hardening agent shown by following general formula (VII) is mentioned.

[0032]R_{1g}Y₀ (VII)

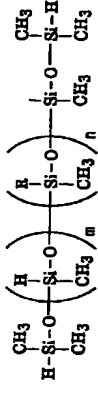
(A univalent basis originating in a polyorgano hydrogen siloxane in which Y contains at least one hydrosilyl group among a formula, and R_{1g} are 1 - a tetravalent hydrocarbon group of the carbon numbers 2-2000.) Integer as which o is chosen from 2-4.

[0033]Although Y expresses a univalent basis originating in a polyorgano hydrogen siloxane containing at least one hydrosilyl group among a formula (2), if it illustrates concretely, [0034]

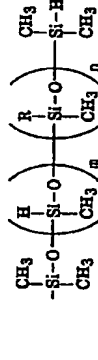
[Formula 5]



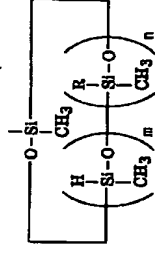
(m, nは整数, $1 \leq m+n \leq 60$, $1 \leq m$, $0 \leq n$, Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



(m, nは整数, $1 \leq m+n \leq 50$, $0 \leq m$, $0 \leq n$, Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



(m, nは整数, $10 \leq m+n \leq 60$, $0 \leq m$, $0 \leq n$, Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

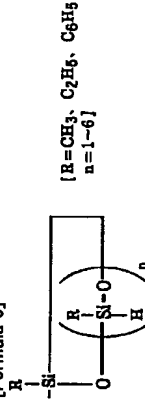


(m, nは整数, $3 \leq m+n \leq 20$, $1 \leq m \leq 19$, $0 \leq n \leq 18$, Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

[0035]What that is shown by ** is [being a chain and] annular is mentioned. The following are especially preferred if the point that there are few possibilities of spoiling the compatibility over various organic polymers, such as the (A) ingredient etc. of the hydrosilyl group content hardening agent which is the (B) ingredient of this invention among the univalent bases originating in various kinds of above-mentioned polyorgano hydrogen siloxanes, is taken into consideration.

[0036]

[Formula 6]



[0037]compatibility [as opposed to / although R_{1g} is 1 - the tetravalent hydrocarbon group of the carbon numbers 2-2000 and does not have restriction among formula (VII) / various organic polymers] - if the reactivity of a hydrosilyl group is also further taken into consideration, especially a saturated hydrocarbon group etc. are preferred. The organic system hardening agent which contains at least two hydrosilyl groups outside univalent Motomochi originating in a polyorgano hydrogen siloxane in a molecule as an ingredient (B) is also preferred. As a desirable example of this organic system hardening agent, the organic system hardening agent expressed with lower type (VIII) is mentioned.

[0038]R₁₇Y_d (VIII) (the basis besides univalent Motomochi originating in the polyorgano hydrogen siloxane

[0053] Expressing one sort chosen from the basis shown by (here, R_{12} is an alkyl group of the carbon numbers 1-6), R_4 expresses the univalent organic group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-10. R_5 , R_6 , and R_7 express the univalent organic group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20, may be the same respectively or may differ. R_9 expresses the univalent organic group of hydrogen or the carbon numbers 1-10, and R_{10} expresses an alkoxy group. a means the integer of 1 or 2.]

[0054] Organic groups desirable as the above-mentioned general formula (I) - R_1 in (V), R_9 , and R_{11} are an alkylene group, a cyclo alkylene group, an alkenylene group, an allylene group, an aralkylene group, etc. Organic groups desirable as R_3 are an alkylene group, an alkenylene group, a cyclo alkylene group, an allylene group, an aralkylene group, etc., an oxygen atom may replace by an end of such hydrocarbon residue, or 1-3 oxygen atoms may intervene between chain carbon atoms.

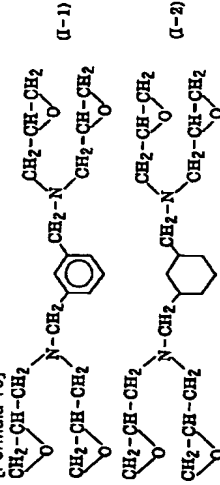
[0055] Organic groups desirable as R_4 are an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, etc. An organic group desirable as R_5 , R_6 , R_7 , and R_9 . They are an alkyl group, an alkoxy group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, an alkenyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, an aralkyl group, an aralkyloxy group, a glycidyl group, a glycidyloxy group, hydroxyalkyl, etc.

[0056] The following compound can be mentioned if an adhesive grant agent which can be used as an ingredient (D) is illustrated concretely.

Diglycidyl amines (I)

[0057]

[Formula 10]



(I-3)



(I-4)



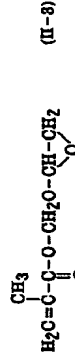
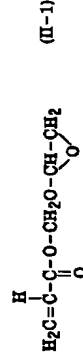
(I-5)



[0058] Acrylic acid epoxy group content ester species (II)

[0059]

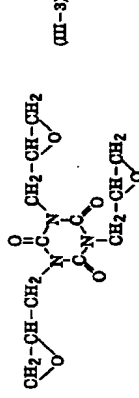
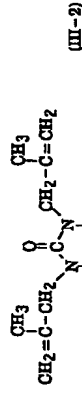
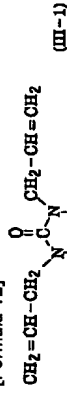
[Formula 11]



[0060] 2, 4, 6-trio KISOTO rear gin (III)

[0061]

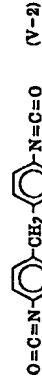
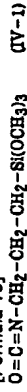
[Formula 12]



[0062] Alkoxy silylisocyanate (IV) and diisocyanate (V)

[0063]

[Formula 13]



[0064] It adds in order to improve the preservation stability of this constituent, and the preservation stability improving agent which is the (E) ingredient of this invention is usual stabilizer known as preservation stabilizer of the (B) ingredient, attains the desired end, and should not just be limited in particular. Specifically, a compound, an organophosphorus compound, an organosulfur compound, a nitrogen containing compound, a tin series compound, organic peroxide, etc. containing aliphatic unsaturated bonds can be used conveniently. Still more specifically 2-benzothiazolyl sulfide, benzothiazole, A thiazole, dimethylacetylene die carboxylate, diethylacetylene die carboxylate, BHT, butylhydroxyanisole, vitamin E.

2-(4-morpho JINIRU dithio) benzothiazole, A 3-methyl-1-buten-3-ol, an acetylene nature unsaturation group content ORGANO siloxane, Acetylene alcohol, a 3-methyl-1-buty-3-ol, diallyl fumarate, Diallyl maleate, diethylfumarate, diethyl maleate, dimethyl maleate, 2-pentene nitril, 2,3-dichloropropene, etc. are mentioned, and in particular, in respect of coexistence of pot life/fast curability, although a thiazole and benzothiazole are preferred, it is not necessarily limited to these. As for the amount of the preservation stability improving agent used, it is preferred to use in the range of 10^{-8} - 10^{-1} mol to the (A) ingredient and 1 mol of (B) ingredients. It is because this quantity may check hardening by less than 10^{-8} when the preservation stability of the (B) ingredient is not fully improved and exceeds 10^{-1} mol. A preservation stability improving agent may be used independently, or may mix and use two or more sorts.

[0065] Various kinds of additives are added by a constituent for multiple glass of this invention, i.e., a sealing agent, if needed. As an example of such an additive, a plasticizer, a bulking agent, an antiaging agent, radical inhibitor, an ultraviolet ray absorbent, a metal deactivator, anti-ozonant, light stabilizer, the Linn system peroxide decomposition agent, lubricant, paints, etc. are mentioned.

[0066] Although the above-mentioned plasticizer in particular is not limited and a plasticizer generally used can be used for it, what has a good constituent of this invention and compatibility is preferred. As an example of such a plasticizer, for example Polybutene, hydrogenation polybutene, An ethylene- α -olefin oligomer, α -methylstyrene oligomer, biphenyl, triphenyl, and doria — reel dimethane and alkylene triphenyl. Hydrogenation liquid polybutadiene, alkyl diphenyl, partial hydrogenation terphenyl, Hydrogenation polybutene which does not include an unsaturated bond preferably, such as paraffin oil, naphthene oil, and atactic polypropylene, Hydrocarbon system compound; chloroparaffins, such as hydrogenation liquid polybutadiene, paraffin oil, naphthene oil, and atactic polypropylene; Dibutyl phthalate, Diethylphthalate, di (2-ethylhexyl) phthalate, butylbenzyl phthalate, Phthalic ester, such as butyl phthalyl butyl glycolate; Dioctyl adipate, Aliphatic series dibasic acid ester species, such as dioctyl sebacate; Diethylene glycol dibenzoate. Ester species of polyalkylene glycols, such as TORIECHIRENGURKORUJIBENZOETO; phosphoric ester, such as tricresyl phosphate and tributyl phosphate, is mentioned. These may be used independently or may be used together two or more sorts.

[0067] Among these, since it is good, and influence of a cure rate on a sealing agent is small and hydrocarbon system compounds without a carbon-carbon unsaturated bond have cheap compatibility and weatherability with a hydrocarbon system polymer (A), it is preferred. As for the amount of [in case used of using a plasticizer], 10-500 copies are preferred to 100 copies of hydrocarbon system polymers (A), and its 20-300 copies are still more preferred.

[0068] As an example of said bulking agent, for example Glass fiber, carbon fiber, mica, Graphite, diatomite, clay, fume silica, sedimentation nature silica, a silicic acid anhydride, carbon black, calcium carbonate, clay, talc, titanium oxide, magnesium carbonate, quartz, aluminum impalpable powder, the Flint powder, zinc dust, etc. are mentioned. Among these bulking agents, a bulking agent which has structural viscosity (thixotropy nature), such as sedimentation nature silica, fume silica, and carbon black, calcium carbonate and titanium oxide, talc, etc. are preferred.

[0069] As for the amount of [in case used of using a bulking agent], 10-500 copies are preferred to 100 copies of hydrocarbon system polymers (A), and its 20-300 copies are still more preferred.

[0070] As said antiaging agent, an antiaging agent generally used, for example, a citrate system, a phosphoric acid system, a sulfur-systems antiaging agent, etc. are used. As the above-mentioned sulfur-systems antiaging agent, mercaptans, salts of mercaptan, The sulfides containing sulfide carboxylate and hindered phenol system sulfides. Polysulfide, dithiocarbamate, thiourea, thio phosphate, a sulfonium compound, thioaldehydes, thioketones, mercaptal, mercaptol, monothio acid, polythio acid, thioamides, and sulfoxides are mentioned.

[0071] As an example of such a sulfur-systems antiaging agent, mercaptans [such as 2-mercaptopbenzothiazole,] — salts [of mercaptan, such as zinc salt of 2-mercaptopbenzothiazole,] — a 4,4'-thio-screw (3-methyl-6-t-butylphenol). A 4,4'-thio-screw (2-methyl-6-t-butylphenol). A 2,2'-thio-screw (4-methyl-6-t-butylphenol). A bis(3-methyl-4-hydroxy-5-t-butylbenzyl)sulfide. A tele phthalol **** (2,6-dimethyl-4-t-butyl-3-hydroxybenzyl) sulfide, Phenothiazin, 2,2'-thio-bis(4-octylphenol)/nickel, Thiodipropionic acid lauryl, distearyl thiodipropionate, thiodipropionic acid Millis Chill, tridecyl thiodipropionate, beta, and beta'-CHIOJL butanoic acid stearyl, lauryl stearylester of thiodipropionic acid, a 2,2'-thio-screw [3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) ethyl propionate] sulfides [of **]: — polysulfide [such as 2-benzothia ZORUJI sulfide,]: — zinc di-n-butyl dithiocarbamate. Zinc diethyldithiocarbamate, nickel dibutyl dithiocarbamate, Zinc di-n-butyl dithiocarbamate, dibutyl ammonium dibutyl dithiocarbamate,

Dithiocarbamate, 1-buty-3-oxy-diethylene-2-thiourea, such as zinc ethyl-phenyl-dithiocarbamate and zinc dimethyl carbamate, Thiourea, such as di-o-tolyl thiourea and ethylene thiourea; thiophosphines, such as TORIRAUURUTORI thio phosphate, can be mentioned.

[0072] When the above-mentioned sulfur-systems antiaging agent is added to a constituent for multiple glass of this invention, compared with other antiaging agents, decomposition degradation by heat of a main chain can be prevented substantially, and generating of surface tackiness (greasiness), etc. can be prevented. As for the amount of [in case used of using said antiaging agent, for example, a sulfur-systems antiaging agent], 0.01-50 copies are preferred to 100 copies of hydrocarbon system polymers (A), and its 0.1-5 copies are still more preferred.

[0073] As said radical inhibitor, for example A 2,2'-methylene-screw (4-methyl-6-t-butylphenol), Phenol system radical inhibitor, such as tetrakis [methylene-bis-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] methane, Amine system radical inhibitor, such as beta-NAFURURU aniline, alpha-naphthylamine, the N,N'-second butyl- p-phenylene diamine, phenothiazin, and N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine, etc. are mentioned.

[0074] As said ultraviolet ray absorbent, 2-(2-hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl) benzotriazol, bis(2, 6, and 6-tetramethyl 4-piperidyl)sebacate, etc. are mentioned, for example.

[0075] Although glass with which a sealing agent of this invention is applied has common inorganic glass, it may be organic glass. Although spacing members used for manufacture of multiple glass are metal members, such as a product made from aluminum, and iron, typically, they may be members made from a nonmetal, such as a product made from a plastic, a product made from reinforced plastic, glass, wooden, and a product made from concrete.

[0076] Multiple glass may be the multiple glass manufactured like a glass laminate so that it might be dealt with as glass of one sheet in itself, and may be a thing of a type which puts in and forms glass from both sides by using as a spacing member a window frame which put in glass from inside-and-outside both sides. It may be a thing of a type which uses a wall made from concrete for a portion which is equivalent to a window of buildings, such as a product made from concrete, for example as a spacing member as puts glass into the inside and the outside. However, when using for a spacing member what has humidity permeability like concrete, it is preferred to keep humidity from going into an inside of multiple glass.

[0077] As mentioned above, a polymer used for a sealing agent of this invention has the mechanical properties which it could be made to harden easily and were excellent in a room temperature, and can use it as a rubber-like thing with possible making glass and a spacing member stabilize and paste over a long period of time. A sealing agent of this invention has good preservation stability, and since it is stability for a long time where humidity is intercepted, it is possible to use also as a good 1 liquid type sealing agent of workability. A sealing agent of this invention can be used as a letter thing of a flow which has moderate viscosity and thixotropy nature at ordinary temperature, and its workability at the time of multiple glass manufacture, etc. are good. And a rubber-like thing which a sealing agent of this invention hardened has low humidity permeability, and weatherability and its weathering adhesive property are good.

[0078] A constituent for multiple glass of this invention has the above characteristics, and they can be used for it as a sealing agent for 1 liquid type multiple glass which does not need a double seal. Of course, it not only can use also for multiple glass by the conventional double seal, but it can use as a 2 liquid type sealing agent.

[0079]

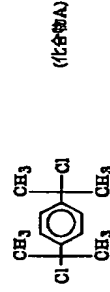
[Example] Although this invention is explained still in detail below based on an example, this invention does not receive restriction at all by these.

To the resisting pressure glass autoclave (polymerization vessel) of the example 11L of manufacture, the shuttlecock for stirring. Attached the three-way cock and the vacuum line, and it was made to dry by heating a polymerization vessel at 100 ° for 1 hour, lengthening to a vacuum in a vacuum line, the three-way cock was opened after cooling to the room temperature, and the inside of a polymerization vessel was returned to ordinary pressure with nitrogen.

[0080] Subsequently, methylene chloride 155mL and n-hexane 348mL which the polymerization vessel was made to dry by molecular sieve processing using an injector were introduced, pouring nitrogen from a three-way cock's one side. Then, the solution of methylene chloride 10mL in which p-bis(alpha-chloroisopropyl)benzene (following compound A) 7.5mmol was dissolved was added. Then, additive agent alpha-picoline 3.0mmol was added.

[0081]

[Formula 14]



[0082]Next, after connecting to a three-way cock the resisting pressure glass liquefied gas extraction pipe with a needle valve which has enclosed 112.8 g of isobutylene which dried by passing the column filled up with barium oxide. The main part of a polymerization vessel was immersed in the -70 °C dry ice acetone bus, and it cooled for 1 hour, stirring the inside of a polymerization vessel. After cooling, after decompressing an inside by a vacuum line, the needle valve was opened and isobutylene was introduced into the polymerization vessel from the resisting pressure glass liquefied gas extraction pipe. Subsequently, after returning to ordinary pressure and continuing cooling under stirring further by pouring nitrogen from a three-way cock's one side for 1 hour, the inside of a polymerization vessel was held at -70 °C.

[0083]Next, TiCl_4 7.1 g (37.5mmol) was added from the three-way cock using the injector, the polymerization was made to start, and when 1 hour passed, 20.8 g (150mmol) of 1,9-decadiene was added. After making it react for further 8 hours, the catalyst was deactivated by pouring a reaction mixture into water. Then, after pure water washed the organic layer 3 times, liquids were separated, and the isobutylene polymer which has a double bond at the end was obtained by carrying out decompression distilling off of a methylene chloride, n-hexane, and the 1,9-decadiene.

[0084]Attached the shuttlecock for stirring, the three-way cock, and the vacuum line to the resisting pressure glass autoclave of the example 21L of manufacture, and it was made to dry by heating a polymerization vessel at 100 °C for 1 hour, lengthening to a vacuum in a vacuum line, the three-way cock was opened after cooling to the room temperature, and the inside of a polymerization vessel was returned to ordinary pressure with nitrogen.

[0085]Subsequently, methylene chloride 204mL and n-hexane 336mL which the polymerization vessel was made to dry by molecular sieve processing using an injector were introduced, pouring nitrogen from a three-way cock's one side. Then, the solution of methylene chloride 10mL in which said compound-A 5.0mmol was dissolved was added. Then, additive agent alpha-picoline 1.0mmol was added.

[0086]Next, after connecting to a three-way cock the resisting pressure glass liquefied gas extraction pipe with a needle valve which has enclosed 37.5 g of isobutylene which dried by passing the column filled up with barium oxide. The main part of a polymerization vessel was immersed in the -70 °C dry ice acetone bus, and it cooled for 1 hour, stirring the inside of a polymerization vessel. After cooling, after decompressing an inside by a vacuum line, the needle valve was opened and isobutylene was introduced into the polymerization vessel from the liquefied gas extraction pipe. Subsequently, after returning to ordinary pressure and continuing cooling under stirring further by pouring nitrogen from a three-way cock's one side for 1 hour, temperature up of the inside of a polymerization vessel was carried out to -70 °C.

[0087]Next, TiCl_4 13.7g (72.0mmol) was added from the three-way cock using the injector, the polymerization was made to start, and when 1 hour passed, 19.9 g (144mmol) of 1,9-decadiene was added. After making it react for further 8 hours, the catalyst was deactivated by pouring a reaction mixture into water. Then, after pure water washed the organic layer 3 times, liquids were separated, and the isobutylene polymer which has a double bond at the end was obtained by carrying out decompression distilling off of a methylene chloride, n-hexane, and the 1,9-decadiene.

[0088]Attached the shuttlecock for stirring, the three-way cock, and the vacuum line to the resisting pressure glass autoclave of the example 33L of manufacture, and it was made to dry by heating a polymerization vessel at 100 °C for 1 hour, lengthening to a vacuum in a vacuum line, the three-way cock was opened after cooling to the room temperature, and the inside of a polymerization vessel was returned to ordinary pressure with nitrogen.

[0089]Subsequently, methylene chloride 618mL and n-hexane 1001mL which the polymerization vessel was made to dry by molecular sieve processing using an injector were introduced, pouring nitrogen from a three-way cock's one side. Then, the solution of methylene chloride 50mL in which said compound-A 15mmol was dissolved was added. Then, additive agent alpha-picoline 6.0mmol was added.

[0090]Next, after connecting to a three-way cock the resisting pressure glass liquefied gas extraction pipe with a needle valve which has enclosed 224 g of isobutylene which dried by passing the column filled up with barium oxide. The main part of a polymerization vessel was immersed in the -70 °C dry ice acetone bus, and it cooled for 1 hour, stirring the inside of a polymerization vessel. After cooling, after

decompressing an inside by a vacuum line, the needle valve was opened and isobutylene was introduced into the polymerization vessel from the liquefied gas extraction pipe. Subsequently, after returning to ordinary pressure and continuing cooling under stirring further by pouring nitrogen from a three-way cock's one side for 1 hour, temperature up of the inside of a polymerization vessel was carried out to -70 °C.

[0091]Next, TiCl_4 14.2g (75mmol) was added from the three-way cock using the injector, the polymerization was made to start, and when 1 hour passed, 10.3 g (90mmol) of arylsilane was added. After making it react for further 1 hour, methanol was filled with the reaction mixture and the reaction was stopped. It settled, after stirring for a while, and precipitation separation of the polymer was carried out. Thus, after it dissolved the obtained polymer in n-hexane again and pure water washed 3 times, the isobutylene system polymer which has a double bond at the end was obtained by distilling off a solvent.

[0092]Yield was computed from the yield of the polymer obtained in the examples 1, 2, and 3 of manufacture, and Mn and Mw/Mn were calculated by the GPC method. Terminal structures were searched for by measuring and measuring the intensity of the resonance signal of a proton (the proton of initiator origin: 6.5-7.5 ppm, proton:4.5-5.9ppm originating in the double bond of polymer terminals) which belongs to each structure by 300-MHz $^1\text{H-NMR}$ analysis. A result is shown in Table 1.

[Table 1]

製造例 (%)	収率 (%)	GPC		NMR P_n^*
		Mn	Mw/Mn	
1	98	18867	1.46	1.76
2	100	9096	1.29	1.98
3	98	18640	1.07	2.03

P_n^* : 分子当たりの二重結合の数

[0094]Toluene 50mL was added to 300 g of hydrogenation polyisoprene (trade name epaul; made by an Idemitsu petrochemical company) which has a hydroxyl group in example of manufacture 4 both ends, and it dried by azeotropy deaeration. Subsequently, the solution which dissolved 48 g of potassium t-butoxide in tetrahydrofuran 200mL was poured in. After making it react at 50 °C for 1 hour, it was dropped having applied allyl chloride 47mL for about 30 minutes. It was made to react at 50 °C after the end of dropping for further 1 hour.

[0095]In order to make the generated salt adsorb after ending reaction, the aluminum silicate 30g was added to the reaction solution, and it stirred at the room temperature for 30 minutes. About 250 g of allyl end hydrogenation polyisoprene was obtained as a consistency fluid by filtration refining. By 300-MHz $^1\text{H-NMR}$ analysis, it was checked that the allyl group is introduced into 92% of ends. The viscosity by E type viscosity meter was 302 poise (23 °C).

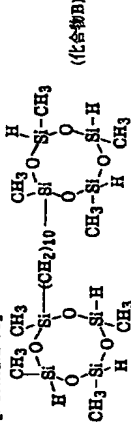
[0096]* The typical property value of epaul (engineering data)

hydroxyl-group-contents (meq/g) 0.90 viscosity (poise/30°C) 700 average molecular weight (VPO measurement) — 2500 [0097]In the glass reaction vessels of 2L in which example of manufacture 5 stirring is possible, 2, 4, 6, 500 g (2.08 mol) of 8-tetramethyl cyclotetrasiloxane, 600g of toluene and a bis(1,3-divinyl)-1,1,3,3-tetramethyl disiloxane)platinum complex catalyst (8.0×10^{-7} mol) were introduced, and it heated at 80 °C under the nitrogen air current. The mixture of 28.7 g (0.208 mol) of 1,9-decadiene and 58 g of toluene was added over 1 hour, stirring powerfully. The ullage of 1,9-decadiene was quantified with gas chromatography after whole-quantity addition, and stirring was continued at 80 °C until it disappeared.

[0098]The reaction mixture was condensed and a 110-g Si-H group content hardening agent was obtained as a residue. As for this output, it was checked by GPC analysis that the 1,10-decylene-bis- 2 and 2'- (2, 4, 6, 8-tetramethyl cyclotetrasiloxane) (the following compound B) are the main output. When the Si-H group content in this output was calculated by various analysis as stated above, they were 0.967 mol/100 g.

[0099]

[Formula 15]



[0100]Weighing was carried out so that the number of mols of the Si-H basis in Examples 1-2 and the comparative example 1 - the example 1 of 3 manufactures, and the ingredient (B) obtained in the example 5 of manufacture to ingredient (A) 100 weight section obtained by 4 might become the number of mols and the equivalent of an alkenyl group in an ingredient (A), respectively. Weighing is carried out so that the number of mols of platinum in an ingredient (C) may become the 2×10^{-4} equivalent to the number of mols of the alkenyl group in an ingredient (A) at this about the xylene solution of the platinum-vinyl siloxane catalyst which is an ingredient (C). Furthermore, 1 weight-section addition of the tolylene diisocyanate (TDI) was carried out to ingredient (A) 100 weight-section as an ingredient (D).

[0101]After carrying out stirring mixing of the obtained constituent uniformly, the cast was carried out to about 0.1-mm thickness on the Teflon film, it heated for 15 minutes at 130 **, and the various sample sheets for a test were obtained. the example 1 of manufacture — and — said — the things of the constituent containing the ingredient (A) obtained by 4 are Example 1 and Example 2, respectively. For comparison with this invention, the hardened material of comparative example 1:reactivity alkoxy-silyl-groups and polyether (KANEKA MS polymer 20A; made by Kaneka Corp.), Comparative example 2: According to each care-of-health condition, the same sample sheet was produced also about typical silicone sealant (NEW-70; made by the Shin-etsu chemicals company), and comparative example 3:polysulfide (HAMATAITO SC-500; made by the Yokohama Rubber Co., Ltd).

[0102]The moisture vapor transmission (40 **, 90%) by JIS Z 0208 and the oxygen permeability by JIS Z 1707 were measured using the obtained sample sheet. A result is shown in Table 2.

[0103]

[Table 2]

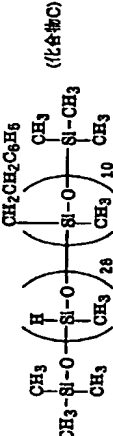
実施例番号	1	2	比較例1	比較例2	比較例3
透過度 ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 24\text{hr}$)	6.3	28	>1000	836	374
酸素透過係数 $\times 10^{-8}$ ($\text{cm}^3/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$)	1.5	8.1	37	440	186

[0104]The constituent for multiple glass of this invention carried out elevated-temperature fast hardening, and the above result showed having the outstanding humidity interception nature and gas cutoff nature. Therefore, when the constituent of this invention is used as a sealing agent for multiple glass, it turns out that the effect of not carrying out passage invasion of the humidity is dramatically high in the dry air sealed by the dead-air space between glass.

[0105]As opposed to ingredient (A) 100 weight section obtained in Examples 3-4 and the comparative example 4 - the example 2 of 5 manufactures, With a trimethylsilyl group, they are replaced by the ingredient (B) and both ends which were obtained in the example 5 of manufacture as a hardening agent, and the number of mols of the Si-H group in the block copolymer (the following compound C) of a methyl siloxane and a phenethyl methyl siloxane, Weighing was carried out so that it might become the number of mols and the equivalent of an alkenyl group in an ingredient (A), respectively. Weighing is carried out so that the number of mols of platinum in an ingredient (C) may become the 2×10^{-4} equivalent to the number of mols of the alkenyl group in an ingredient (A) at this about the xylene solution of the platinum-vinyl siloxane catalyst which is an ingredient (C). Furthermore, one weight section of tolylene diisocyanate (TDI) was added as an ingredient (D).

[0106]

[Formula 16]



[0107]After carrying out stirring mixing of the obtained constituent uniformly, a various substrate and adherend are pasted up via the above-mentioned constituent, and it heated for 15 minutes and was made to harden at 80 **, as it applies by about 0.2-mm thickness on a various substrate and is shown in drawing 1.

[0108]Thus, the shearing adhesive strength of the obtained sample was measured according to JIS K 6848. A result is shown in Table 3. The things of the constituent containing the ingredient (B) and the compound C which were obtained in the example 5 of manufacture are Example 3 and Example 4, respectively. Shearing adhesive strength says the value which measured maximum load until it pulls and fractures a sample in the direction shown in drawing 1.

[0109]Except not having blended the ingredient (D) in the constituent of Examples 3 and 4, respectively, on the same conditions as ***, the comparative examples 4 and 5 are what repeated the shearing adhesive strength measurement test, combine the measurement result of the shearing adhesive strength to each of those substrates with Table 3, and show it.

[0110]

[Table 3]

剪断接着力(kgf/cm^2)	実施例			比較例		
	3	4	5	4	5	5
アムニ	7.5	8.0	5.5	5.5	5.5	5.5
銅	6.0	6.5	3.4	3.4	3.2	3.2
SUS	9.3	10.0	7.0	7.0	6.8	6.8
ガラス	15.7	15.2	7.4	7.4	7.1	7.1

[0111]Weighing of the amount part of ingredient (B) duplex obtained in the example 5 of manufacture as a hardening agent was carried out to ingredient (A) 100 weight section obtained in Example 5 - the example 2 of 6 manufactures. Weighing was carried out so that the number of mols of platinum in an ingredient (C) might become 2×10^{-4} to this to the number of mols of the alkenyl group in an ingredient (A) about the xylene solution of the platinum-vinyl siloxane catalyst which is an ingredient (C), and 1 weight-section weighing of Y-9030 (Nippon Unicar) was further carried out as an ingredient (D). These ingredients (A) After often kneading - (D), what (example 5) added benzothiazole as an ingredient (E) so that it might be 100 times the number of mols of an ingredient (C), and the thing (example 6) which is not added were prepared for what let 3 rolls pass 3 times. 10 g. the two above-mentioned kinds of compounds were borrowed, and it saved them each for one month in 50 ** even at the sample bottle. In Example 6, remarkable thickening was seen to the compound in the sample bottle of one month after having maintained the shape of liquid in Example 5.

Weighing of ingredient (A) 100 weight section obtained in the example 3 of example 7 manufacture and the amount part of ingredient (B) duplex obtained in the example 5 of manufacture was carried out. Weighing was carried out so that the number of mols of platinum in an ingredient (C) might become the 2×10^{-4} equivalent to the number of mols of the alkenyl group in an ingredient (A) at this about the xylene solution of the platinum-vinyl siloxane catalyst which is an ingredient (C), and tolylene diisocyanate (TDI) 1 weight section was added as an ingredient (D). As an additive, plasticizer (PS-32; made by Idemitsu petrochemical company) 80 weight section, Calcium carbonate (cull fine 200M; made by Maruo Calcium Co., Ltd.) 100 weight section as a bulking agent, Impalpable powder silica (R972V; made by Japanese Aerosil) 10 weight section, and carbon black (CBK20; made by Mitsubishi Kasei Corp.) 30 weight section, Antiging agent (IRUGA NOx 1010; made by Ciba-Geigy) 1 weight section could be added, it mixed, and the constituent for multiple glass was obtained through 3 more roll 3 times.

[0112]It is an aluminum spacing member (two [33-cm.] at 8 mm in thickness, and 12 mm in width about the obtained constituent. After applying so that it may be set to 2 mm in thickness at the two 48-cm side [glass adhesion] side of an aluminum spacing member, it put with two float glasses (35 cm x 50 cm), it was recuperated under 50 ** conditions for 4 hours, and multiple glass was manufactured.

[0113]The obtained multiple glass has sufficient mechanical strength on handling, and the dew condensation inside glass was not checked as a result of observation at low temperature (-30 **). When the obtained multiple glass was exposed to the sunshine carbon arc weather meter (120-minute cycle spray 18 minutes) for 1000 hours and endurance was measured, the abnormalities of a glass seal part and the cloudy weather of the glass inner surface were not checked.

[0114]From the above result, when the constituent for multiple glass of this invention was used, the metal spacer for placing the glass plate of two sheets and holding a constant interval and the glass of two sheets

were understood that the effect stabilized and pasted up over a long period of time is dramatically high. Without carrying out and needing the primary secondary seal as **, by using one constituent for multiple glass of this invention as a sealing agent, humidity interception nature and gas cutoff nature, and an adhesive effect can be made to have simultaneously, and workability improves substantially compared with the conventional double seal.

[0115]

[Effect of the Invention]When the constituent of this invention is applied to multiple glass, as the substrate applied, it may be inorganic glass, organic glass, aluminum, iron, a plastic, reinforced plastic, a tree, mortar, concrete, etc., and the adhesive property stabilized over the long period of time to these substrates is revealed.

[0116]And it becomes a rubber-like thing which has mechanical properties outstanding as a sealing agent cured fast under heating. In this way, the obtained rubber-like thing has low humidity permeability, and weatherability, a weathering adhesive property, heat resistance, and its electric insulation are good. Its preservation stability is good, and since the constituent for multiple glass of this invention is stability in a cold condition for a long period of time, it can be used also as a good 1 liquid type sealing agent of workability. It can be made the letter thing of a flow which has moderate viscosity and thixotropy at ordinary temperature, and workability, spray nature, etc. are good.

[0117]When using the constituent of this invention and manufacturing multiple glass, in order to cure fast, line velocity can be sped up, and there is also a merit that the conventional double seal can be used as a single seal. Of course, it is possible to use also for the multiple glass by the conventional double seal, and it is also possible to use also as a 2 liquid type sealing agent.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]
[Drawing 1]The figure explaining the method of examining Examples 3-4 and the comparative examples 4-5.

[Translation done.]